

N° d'ordre : 138

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON
pour obtenir
le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Mention Sciences)

par

Georges CLERC

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Triols - 1,2,5,

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 7 Octobre 1954
devant la Commission d'examen**

Jury : MM. M. PRETTRE Président

J. COLONGE }
C. MENTZER } Examineurs

1954

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON
(mention Sciences)

par

GEORGES CLERC

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

----- : -----

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRIOLS-1,2,5

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 7 Octobre 1954 devant la Commission d'examen:

MM. M.PRETTRE

Président

J.COLONGE)

C.MENTZER)

Examineurs

===== : =====



UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyen honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT
DULAC
VANÉY
MEUNIER, L.

MM. FROMAGEOT
LOCQUIN
De LARAMBERGUE.

Doyen.

M. DOUIN

Assesseur.

M. EYRAUD.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON,	Minéralogie.
DOUIN,	Botanique.
SOLLAUD,	Zoologie.
DEJARDIN,	Physique Générale.
EYRAUD,	Calcul différentiel et intégral.
THIBAUD,	Physique atomique.
THORAL,	Géologie.
DOEUVRE,	Chimie Organique.
CORDIER,	Physiologie.
PRETTRE,	Chimie Industrielle.
KUHNER,	Botanique.
COURTY,	Chimie-Physique.
AUMERAS,	Chimie.
COLONGE,	Chimie.
MALECOT,	Mécanique rationnelle.
PÂRIS,	Chimie Minérale.
MENTZER,	Chimie Biologique.
JANIN,	Physique.
BERNARD,	Physique.
VIRET,	Géologie.
MOUSSA,	Physique.

Maître de Conférences honoraire.

M. MOURRIER des GAYETS.

Maîtres de Conférences.

MM. NIGON, Zoologie.
WAUTIER, Zoologie.
BRACONNIER, Mathématiques.
CUEILLERON, Chimie.
SCHNELL, Botanique.
BOUTILLIER, Minéralogie.

Chargés de Cours complémentaires.

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.
PIERRON, Chimie.
GARRIGUES, Botanique.
Mme FIASSON, Zoologie.
MM. GAUTHIER, H., Géologie.
MESNARD, Physique.
PENNANEAC'H, Mathématiques.
GAUTHIER, J., Chimie.
STRIFFLING, Météorologie.
PELLETIER, Géologie.
MAZENOT, Géologie.
MURET, Botanique.
FIASSON, Zoologie.
TRANCHAT, Physique.

Secrétaire.

M. ROUX.



A MON MAÎTRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552307_0088

A MES PARENTS

A MA FEMME

AVANT - PROPOS

Ce présent travail a été effectué de 1951 à 1954 au laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.

Nous ne saurions l'aborder sans exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J.COLONGE, notre respectueuse et profonde gratitude pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il a su guider et orienter nos recherches.

Qu'il nous soit permis également d'adresser nos remerciements à Monsieur le Professeur M.PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre Jury, et à Monsieur le Professeur C.MENTZER, qui a accepté d'en faire partie.

Nos remerciements vont aussi à la Compagnie PECHINEY, et tout particulièrement à Monsieur le Directeur LOEFFEL, dont l'aide matérielle nous a permis de mener à bien ce travail.

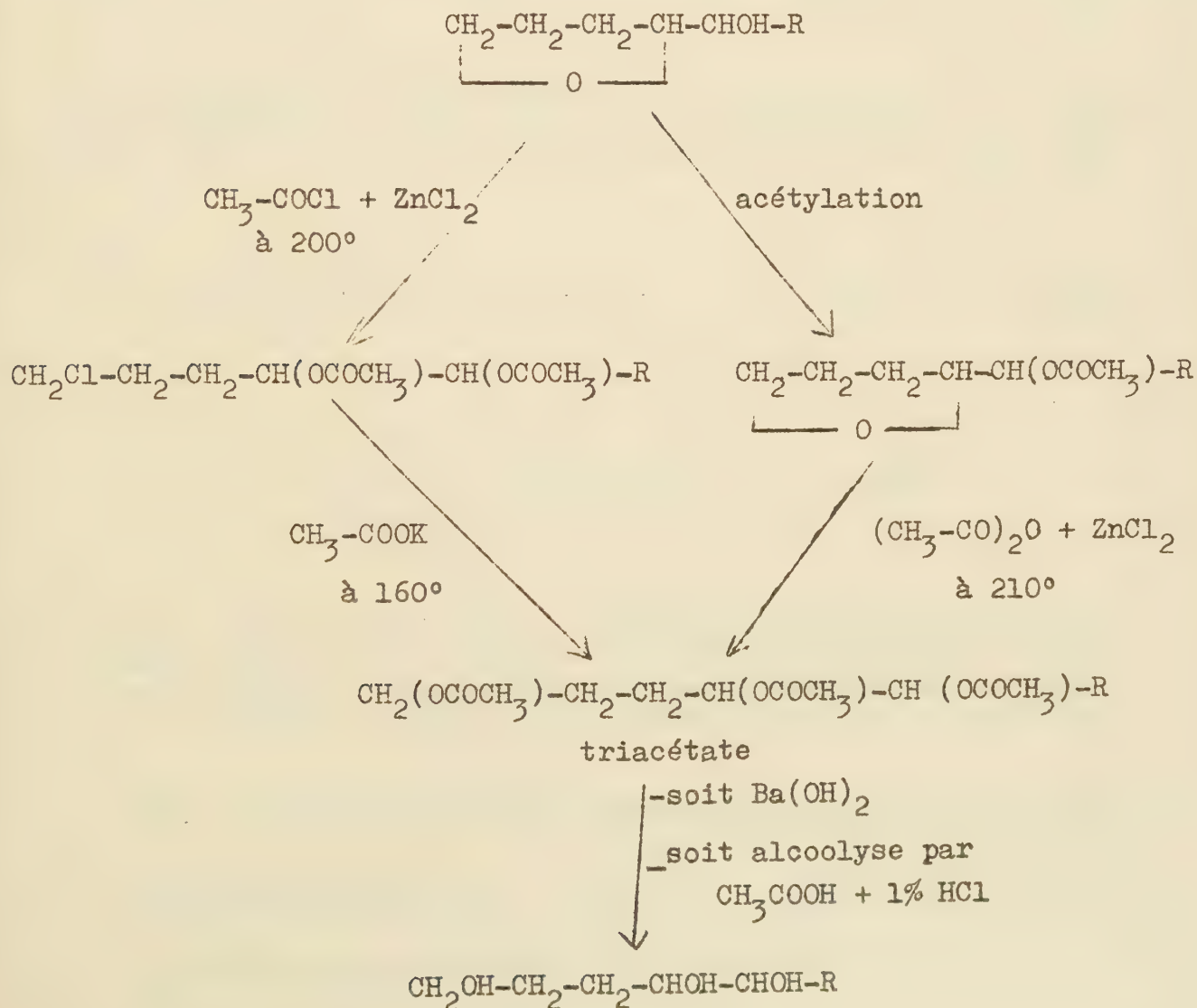
Nous exprimons toute notre gratitude à Messieurs les Professeurs de l'Ecole de Chimie dont les conseils nous ont été précieux, et à tous nos camarades de laboratoire qui nous ont si souvent rendu service.

INTRODUCTION

=====

Les triols dont les fonctions alcool sont en position 1-2-5, 2-3-6, 3-4-7, etc..., c'est-à-dire les triols qui, d'une manière générale, ont leurs fonctions alcool en position relative 1-2-5, sont peu connus.

PAUL(1) en étudiant les conditions de rupture du cycle furannique a donné une méthode qui est la seule présentant un certain caractère de généralité pour l'obtention de ces composés. Nous la schématiserons de la façon suivante :

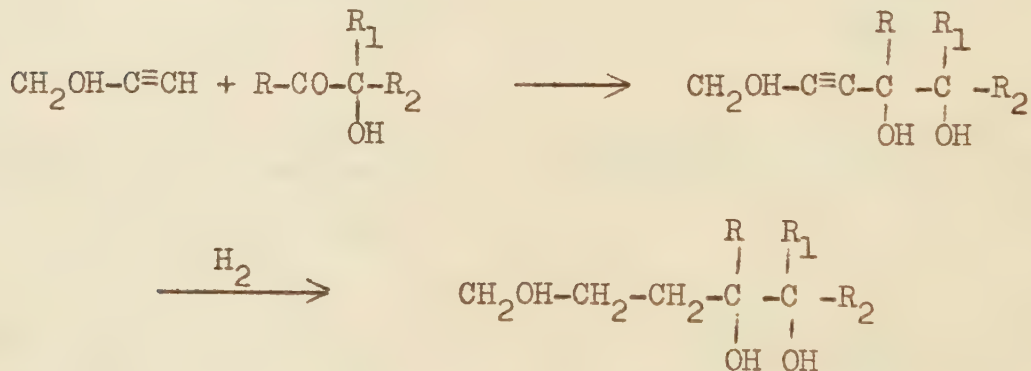


Par ce procédé sont préparés : le pentanetriol 1-2-5, l'heptanetriol 1-2-5, et le nonanetriol 1-2-5. Le pentanetriol avait déjà été obtenu par le même auteur (2) à partir des dibromhydrines correspondantes 1-2 et 1-5 (l'obtention de cette dernière est laborieuse) par transformation en triacétate puis saponification par l'eau de baryte. Enfin plus récemment la rupture du cycle furannique a été refaite dans les mêmes conditions (3).

L'hexanetriol 1-2-5 a été préparé depuis longtemps par MARKOWITZKOW et KABLUKOW (4) puis par TRAUBE et LEHMANN (5). Pour être complet signalons que certains auteurs font état avec beaucoup de réserve des modes de formation d'autres triols de ce type (6) (7).

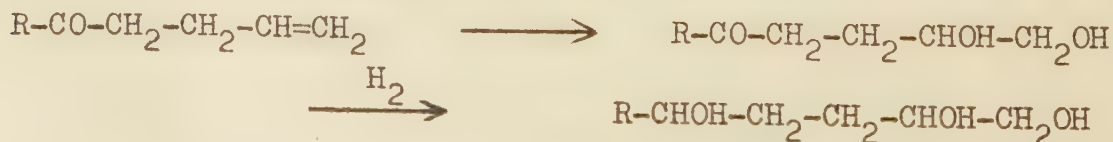
Il nous a paru intéressant d'étudier la possibilité de préparation de ces composés d'une manière plus systématique et plus générale. En effet tous les triols signalés possèdent une chaîne droite sans substitution, c'est-à-dire qu'ils ne possèdent que des fonctions alcool primaire ou secondaire. Nous avons orienté nos recherches dans deux voies différentes :

1°/ La condensation des alcools acétyléniques vrais avec les cétones α -alcools doit conduire à des triols acétyléniques qui, par hydrogénation, donneront des triols saturés du type 1-2-5:



Les triols acétyléniques préparés jusqu'à maintenant sont en nombre très restreint. Ceux de ce type sont inconnus. Nous n'insisterons d'ailleurs pas sur cette question car ils sont indistillables et nous n'avons donc pas pu les purifier.

2°/ La fixation de deux groupements OH sur les alcools ou les cétones γ -éthyléniques :



Nous avons ensuite étudié quelques exemples de déshydratation de ces triols, qui possèdent, de par les positions de leurs groupements hydroxyles, une forte tendance à se cycliser pour donner, soit un cycle furannique, soit un cycle pyrannique.

Notre travail sera donc divisé en trois parties principales:

1ère partie : Condensation des alcools acétyléniques vrais avec les cétones α -alcools.

2ème partie : Préparation des triols 1-2-5 à partir des cétones (ou alcools) γ -éthyléniques.

3ème partie : Déshydratation des triols 1-2-5.

P R E M I E R E P A R T I E

CONDENSATION DES ALCOOLS ACETYLENIQUESVRAIS AVEC LES CETONES α -ALCOOLS

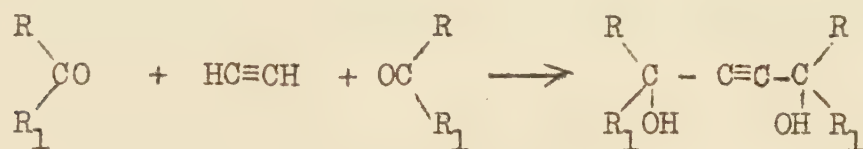
INTRODUCTION

.....

La condensation entre dérivés renfermant un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) et composés acétyléniques vrais a reçu d'amples développements. Cette réaction, préconisée dès le début du siècle (8) a permis de synthétiser les alcools acétyléniques :



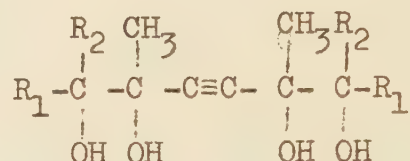
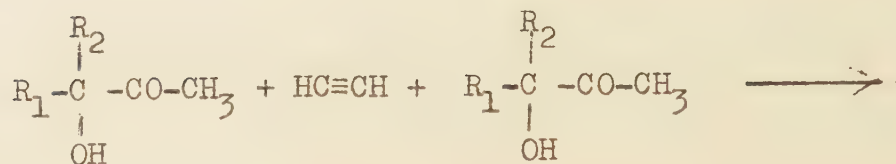
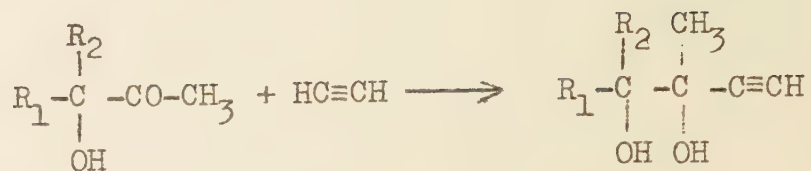
Si le composé acétylénique est l'acétylène, il peut y avoir réaction entre deux molécules de composé carbonylé et formation de glycols acétyléniques :



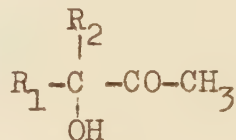
Ces réactions peuvent être effectuées en présence de nombreux agents de condensation. On peut utiliser d'une part les organo-magnésiens et d'autre part toute une série d'agents alcalins parmi lesquels nous citerons : l'amidure de sodium (le solvant étant l'éther ou l'ammoniac liquide), le sodium (dans l'ammoniac liquide), la potasse, les acétylures de métaux lourds, l'oxyde cuivreux. Le choix des agents de condensation varie évidemment en fonction de la nature des réactifs.

Récemment, quelques auteurs ont synthétisé des polyols acétyléniques d'une configuration différente de celle obtenue par la réaction de condensation classique figurée plus haut, soit en utilisant comme dérivés carbonylés des cétones α -alcools, soit en substituant l'alcool propargylique à l'acétylène. Ce sont ces travaux qui ont tout particulièrement inspiré ce présent travail.

La condensation des cétones-alcools avec l'acétylène peut conduire, suivant que une ou deux molécules de cétoal réagissent, à des glycols ou à des tétrols acétyléniques. Avec un α -cétoal par exemple:



COLONGE et BERNARD (9), en vue de l'obtention de glycols acétyléniques, condensent les cétones-alcools du type

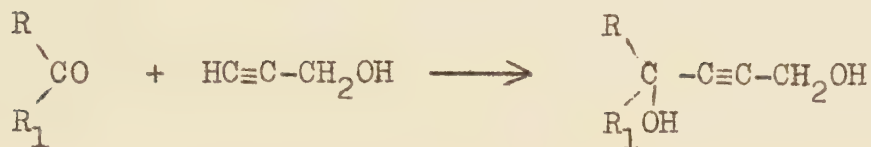


en les sodant par l'amidure de sodium puis, en faisant agir sous pression de 1 kg l'acétylène sur le dérivé sodé obtenu.

FAWORSKY et ONISHCHENKO opèrent dans l'éther en présence de potasse en poudre. Ils condensent les α -cétols du même type, méthyl-2 butanol-2 one-3 (10), méthyl-3 pentanol-3 one-2 et méthyl-3 hexanol-3 one-2 (11), avec l'acétylène, mais obtiennent principalement des tétrols acétyléniques.

NAZAROV et TORGOV (12) substituent le monovinylacétylène à l'acétylène. La condensation est effectuée successivement avec un α -cétol, la méthyl-2 butanol-2 one-3, un β -cétol, la méthyl-2 butanol-2 one-4, puis un γ -cétol, la pentanol-I one-4. Les cétones α - et γ -alcools sont condensées par la potasse dans l'éther, tandis que la cétone β -alcool, beaucoup plus sensible en milieu alcalin, est condensée en préparant le dérivé magnésien du vinylacétylène par le bromure d'éthyl-magnésium.

D'autre part, tout récemment, GOUGE (13) a condensé divers aldéhydes et cétones sur l'alcool propargylique afin d'obtenir des glycols acétyléniques :



Trois procédés ont été mis en oeuvre : méthode magnésienne, condensation en présence de potasse dans l'éther, et enfin procédé catalytique en présence d'acétylure ou d'hydroxyde cuivreux. Le second procédé est évidemment inutilisable pour la condensation des aldéhydes, beaucoup trop sensibles au milieu alcalin. Le procédé catalytique, en opérant en autoclave sous pression, n'a donné que des résultats très médiocres.

En condensant donc les cétones α -alcools sur les alcools acétyléniques vrais, nous avons obtenu des triols acétyléniques. Après avoir traité dans un premier chapitre la préparation des α -cétols, nous envisagerons en détail, dans un second chapitre, les différentes condensations effectuées.

CHAPITRE PREMIER

.....

PREPARATION DES CETONES α -ALCOOLS

PARTIE THEORIQUE

Les cétones α -alcools utilisées dans nos condensations, ont été obtenues par trois méthodes générales de préparation de ces composés:

- Hydrolyse des cétones α -bromées
- Hydrolyse des alcools α -acétyléniques
- Méthode de Bouvault et Locquin

C'est ainsi que la butanol-1 one-2, la butanol-2 one-3 (acétoïne) la pentanol-2 one-3 et la diméthyl-3-3 butanol-1 one-2 ont été préparées par hydrolyse des cétones bromées correspondantes, la méthyl-2 butanol-2 one-3 par hydratation du méthylbutynol et l'hexanol-3 one-4 (propionoïne) en appliquant la méthode de condensation de Bouvault et Locquin au propionate de méthyle.

1°)-PREPARATION ET HYDROLYSE DES CETONES α -BROMEES

Les cétones α -bromées ont été préparées par action directe du brome sur les cétones et les dérivés obtenus immédiatement hydrolysés par une solution aqueuse de carbonate de potassium à l'ébullition.

A/- Bromuration des cétones.

Nous avons bromé la méthyl-éthyl-cétone, la diéthylcétone, la pinacolone et par ailleurs l'acétone que nous signalons ici dans le

seul but de compléter cette étude.

L'acétone, la méthyl-éthyl-cétone et la diéthylcétone sont sensibles à l'action de l'acide bromhydrique qui provoque leur condensation, si bien qu'il est indispensable de l'éliminer au fur et à mesure de sa formation. Par contre, la pinacolone n'étant pas sensible à l'action de l'acide bromhydrique, on n'a pas à tenir compte de cette exigence pour la bromer.

L'acétone et la méthyl-éthyl-cétone ont été bromées de diverses manières. Mode de formation plus que préparation le procédé qui consiste à additionner le brome dans le mélange eau-cétone, ne donne que des rendements faibles, l'acide bromhydrique demeurant intégralement dans le milieu réactionnel. Parmi les solutions proposées, signalons la bromuration de l'acétone dans un mélange eau-acide acétique (14) et la bromuration en présence d'eau et de marbre pilé. Mais il nous a paru bien préférable d'appliquer la méthode industrielle rapportée par NORRIS (15), reprise plus récemment au laboratoire pour la bromuration de la méthyl-éthyl-cétone (16) et qui consiste à oxyder l'acide bromhydrique formé en brome par le chlorate.

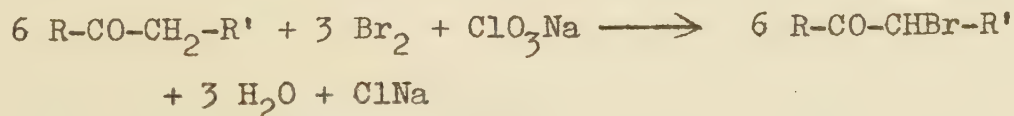
Beaucoup plus restreints sont les travaux portant sur la bromuration de la diéthylcétone. Signalée la première fois par PAULY (17), qui additionne le brome dans un mélange eau-cétone maintenu à 80°, cette bromuration a été par la suite faite par VENUS DANILOVA (18), et FAWORSKY (19) en opérant en présence d'eau et de marbre pilé; le rendement atteint 67%.

Nous avons appliqué à la diéthylcétone, la méthode de NORRIS que nous avons auparavant utilisée pour la bromuration de l'acétone et de la méthyl-éthyl-cétone.

Nous avons alors les réactions suivantes :



Soit globalement



Cette méthode présente en outre l'avantage d'utiliser la totalité du brome engagé dans la réaction. Les rendements sont supérieurs à ceux obtenus par les autres méthodes. Le chlorate est employé sous

forme de solution aqueuse; nous avons utilisé le chlorate de sodium qui est plus soluble que le chlorate de potassium.

Nous avons remarqué que les vitesses de bromuration sont décroissantes lorsqu'on passe de l'acétone à la méthyl-éthyl-cétone et à la diéthylcétone. D'autre part, la vitesse de bromuration est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Mais il est indispensable d'opérer à une température relativement basse pour éviter la formation de dérivés polybromés. Toutes ces considérations nous ont amenés à effectuer la bromuration de la diéthylcétone à une température sensiblement plus élevée que pour celle de l'acétone.

La bromuration de la pinacolone est plus aisée. WIDMAN et WAHLBERG (20) l'ont faite dans le chloroforme après avoir ajouté quelques gouttes de chlorure stannique à la solution chloroformique de brome et refroidi à -15° . HILL et KROPA(21) opèrent à 0° dans l'éther sec en présence d'amalgame d'aluminium comme catalyseur. Pour être complet, signalons que FAWORSKY (22) a obtenu ce dérivé bromé par action du pentabromure de phosphore sur la pinacolone.

Nous avons bromé la pinacolone dans l'éther sans catalyseur. Il est préférable d'opérer dans l'éther sec sinon anhydre, le démarrage et la marche de la réaction s'en trouvent de ce fait sensiblement améliorés.

Voici les rendements que nous avons obtenus :

- Bromuration de l'acétone(en présence de chlorate)	65%
- Bromuration de la méthyl-éthyl-cétone (en présence de chlorate)	78%
- Bromuration de la diéthylcétone (en présence de chlorate)	80%
- Bromuration de la pinacolone (dans l'éther)	74%

La bromuration de la méthyl-ethyl-cétone conduit à deux isomères:

- 67% en bromo-3 butanone-2
- 11% en bromo-1 butanone-2

B/- Hydrolyse des cétones bromées.

Nous avons préparé de cette manière :

- à partir de la bromo-1 butanone-2 : la butanol-1 one-2
- à partir de la bromo-3 butanone-2 : la butanol-3 one-2
- à partir de la bromo-2 pentanone-3 : la pentanol-2 one-3
- à partir de la bromo-1 diméthyl-3-3 butanone-2(bromopinacolone):
la diméthyl-3-3 butanol-1 one-2

La butanol-1 one-2 a été généralement obtenue à partir du dérivé α -halogéné correspondant en passant intermédiairement par le formiate ou l'acétate. L'ester est ensuite soit alcoolisé par l'alcool méthylique, soit saponifié. L'opération peut être menée en un seul ou en deux stades.

C'est ainsi que KLING(23) prépare le formiate en chauffant le formiate de potassium avec le dérivé chloré puis l'alcoolyse sous pression à 100° avec l'alcool méthylique. Le rendement à partir du dérivé chloré est de 20 à 25%. D'autres auteurs(24)(25) préparent l'acétate en chauffant le dérivé chloré ou bromé dissous dans l'alcool avec l'acétate de potassium puis le saponifient.

L'opération a été menée en un seul stade par LEVENE et HALLER (26) qui chauffent le dérivé chloré avec du formiate de potassium dans le méthanol et, plus récemment, par deux auteurs russes (27) qui, en opérant en tube scellé à 120° , transforment la cétone bromée en cétol avec un rendement de 50%.

Signalons que ces mêmes auteurs ont étudié la transformation en divers produits, dont la butanol-1 one-2, de la bromo-1 butanone-2 sous l'action du carbonate d'argent et des solutions alcalines d'hydroxyde de plomb.

La butanol-3 one-2, obtenue par ailleurs dans diverses fermentations, a été préparée, comme la butanol-1 one-2, par plusieurs auteurs qui transforment le dérivé halogéné en formiate ou acétate et qu'ils alcoolysent ensuite ou saponifient. C'est ainsi que KLING(28) transforme le dérivé chloré par le formiate de potassium en formiate; il obtient, après alcoolyse par le méthanol, le cétol avec un rendement de 32 à 35%.

D'autres chercheurs(24)(25) préparent l'acétate par chauffage du dérivé chloré dissous dans l'alcool avec l'acétate de potassium et obtiennent le cétol par saponification. Mais l'opération peut être menée en un seul stade tel que le préconisent BERGMANN et LÜDEWIG(29), qui, en chauffant pendant 5 heures le dérivé bromé avec un excès de formiate de potassium dans le méthanol, préparent la butanol-3 one-2 avec un rendement de 27%. Signalons également le travail de deux chercheurs japonais(30) qui transforment le dérivé bromé en acétate et de deux chercheurs russes(27).

Mais d'autres auteurs hydrolysent directement le dérivé halogéné. Le premier, VLADESCO prépare le cétol à partir de la chloro-3 butanone-2 de diverses manières: action de l'eau pendant 6 heures en tube scellé à 150° , action de la potasse aqueuse et alcoolique, action de la soude pure sur le dérivé chloré refroidi. Il propose finalement comme meilleur procédé de préparation (rendement 20 à 25%) l'action

d'une solution alcoolique de soude sur la solution alcoolique de produit chloré, évitant ainsi l'extraction du cétol de ses solutions aqueuses, opération toujours délicate vue la solubilité du produit(31).

FAWORSKY(32) obtient le cétol en hydrolysant par l'eau et le carbonate de baryum fraîchement précipité. En opérant de la même manière, chauffage pendant 10 heures et extraction à l'éther, BERGMAN et LUDEWIG (loc.cit.) signalent un rendement de 40%. Ces mêmes auteurs utilisent également pour cette hydrolyse une solution de CO_3HNa qui donne un rendement ne dépassant pas 25%. La transformation a également été faite par deux auteurs japonais(loc.cit.)mais qui ne donnent aucune précision.

La pentanol-2 one-3 entrevue pour la première fois par PASTUREAU (33) dans les produits d'oxydation de la diéthylcétone par l'eau oxygénée, et préparée par ailleurs (34)(35), a été obtenue à partir du dérivé bromé(18)(19) avec un rendement de 49%. Le réactif est chauffé avec du carbonate de baryum et de l'eau pendant 100 heures et sous agitation; la solution aqueuse est extraite à l'éther.

Enfin la diméthyl-3-3 butanol-1 one-2 a été préparée par FAWORSKY(22) par chauffage de la bromopinacolone pendant 40 heures avec l'eau et le carbonate de baryum (rendement 60%).

Nous avons pratiqué l'hydrolyse à l'aide d'une solution de carbonate de potassium sous agitation. Cette hydrolyse est rapide; elle est généralement terminée après $\frac{1}{2}$ heure à $\frac{3}{4}$ d'heure d'ébullition. Les rendements obtenus sont très encourageants et, presque dans tous les cas, supérieurs à ceux donnés jusqu'à maintenant pour les transformations en α -cétoles de ces dérivés halogénés.

Si le problème de l'extraction de la solution aqueuse ne se pose pas pour la diméthyl-3-3 butanol-1 one-2 (car elle est peu soluble), il n'en est pas de même pour les trois autres composés et tout particulièrement pour la butanol-1 one-2 et pour la butanol-3 one-2. Nous avons pu obtenir de bons résultats pour la pentanol-2 one-3, en distillant l'azéotrope eau-cétole et en déshydratant ce dernier par le benzène dans un appareil où la décantation et le retour du benzène se font eux-mêmes. Mais ce procédé s'est révélé assez inefficace pour les butanolones; il est nécessaire de déshydrater au benzène directement la solution obtenue en fin d'hydrolyse.

Les rendements sont les suivants:

- En butanol-1 one-2 :	35%
- En butanol-3 one-2 :	52%
- En pentanol-2 one-3 :	84%
- En diméthyl-3-3 butanol-1 one-2	63%

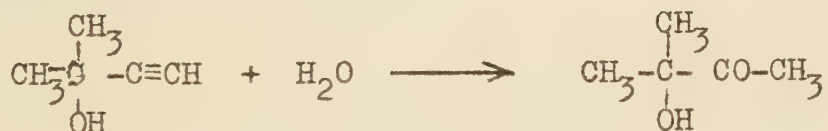
Les rendements sont d'autant plus élevés que le cétol obtenu est plus stable en milieu alcalin.

Nous avons récapitulé dans le tableau ci-dessous les rendements de transformation des cétones en dérivés bromés et des dérivés bromés en cétoles :

Cétone	Rdt <u>bromocétone</u> cétone	Rdt <u>cétol</u> bromocétone	Rdt <u>cétol</u> cétone
méthyl-éthyl-cétone	11% 67%	35% 52%	4% 35% } 39%
diéthylcétone	80%	84%	67%
pinacolone	74%	63%	47%

2°)-HYDRATATION DES ALCOOLS ACÉTYLENIQUES

Nous avons préparé par ce procédé la méthyl-2 butanol-2 one-3 à partir du méthylbutynol:



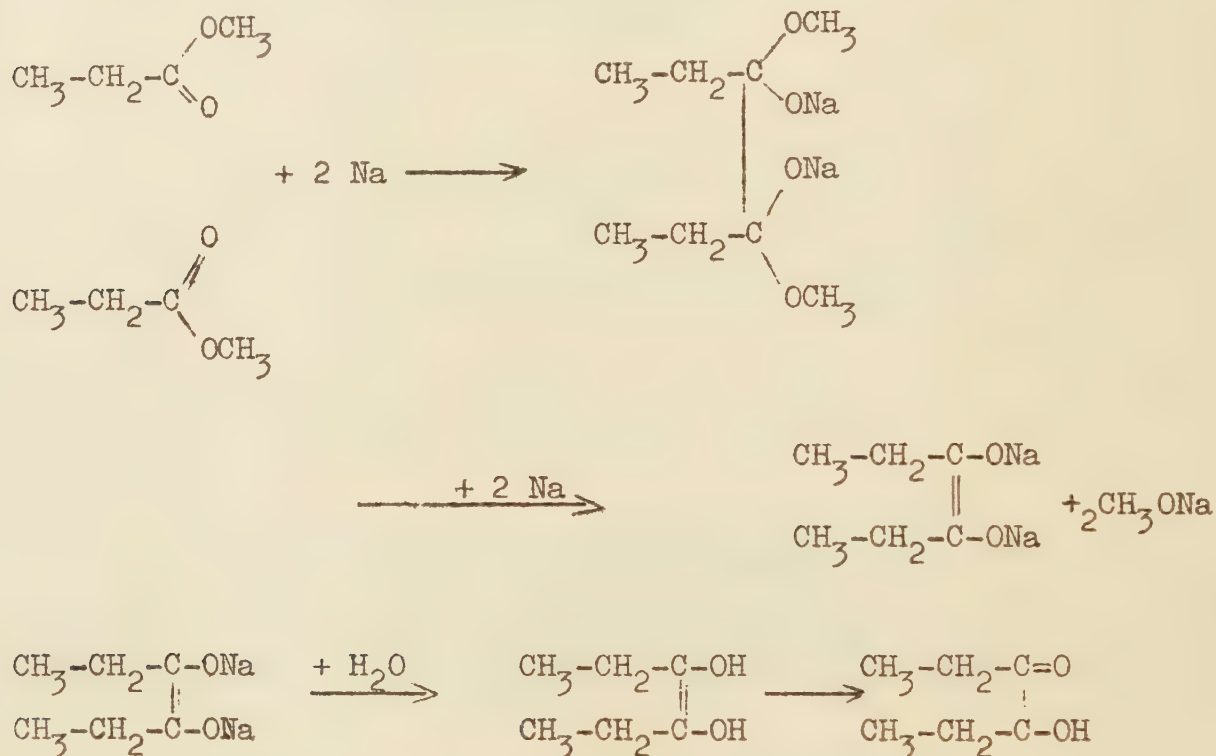
Les premiers, HESS et MUNDERLOH(36) ont obtenu ce cétole en hydratant le méthylbutynol en deux stades: précipitation du complexe mercurique puis décomposition de celui-ci par l'acide chlorhydrique. SCHEIBLER et FISCHER(37) en utilisant une solution sulfurique d'oxyde cuivrique, puis BERNARD et COLONGE(38) en utilisant une solution sulfurique d'oxyde mercurique (réactif de Denigès), obtiennent ce cétole avec un rendement de 66%.

Citons les travaux d'un auteur russe(39) qui, en diminuant notablement la quantité d'acide sulfurique employée par molécule d'alcool et en opérant à température plus basse, semblent améliorer nettement

les rendements (Rdt.90%). Un récent brevet(40) revendique un rendement de 81% dans des conditions analogues.

3°)-METHODE DE BOUVAULT et LOCQUIN

Nous avons obtenu par ce procédé de condensation l'hexanol-3 one-4 à partir du propionate de méthyle.



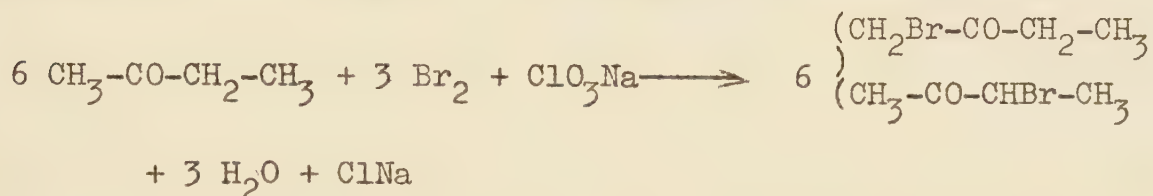
Nous avons opéré suivant les indications données par Organic Syntheses(41) sans apporter de modifications. Le rendement est de 50%.

PARTIE EXPERIMENTALE

1°)-BROMURATION DES CETONES

A/- BROMURATION DE LA METHYL-ETHYL-CETONE

La méthyl-éthyl-cétone est bromée en présence d'une solution aqueuse de chlorate de sodium, suivant la réaction:



On introduit dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'une agitation centrale, 288gr., soit 4 molécules, de méthyl-éthyl-cétone avec une solution de 85 gr. (2/3 molécule + 20% en excès) de chlorate de sodium dans 500 cm³ d'eau. On ajoute alors lentement 340 gr. (2 molécules + 6% en excès) de brome. Le démarrage de la réaction est effectué à une température de 45-50°. On poursuit l'addition en maintenant la température à 30-35°; l'addition dure 6 heures.

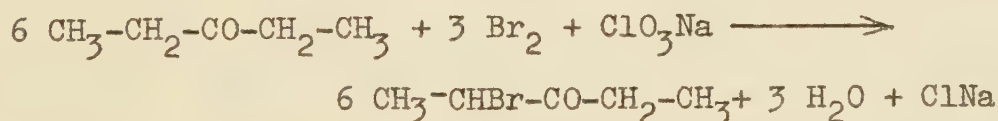
Le contenu du ballon est alors neutralisé au bicarbonate de sodium, puis l'huile est décantée et séchée sur chlorure de calcium.

Le produit sec est distillé sous vide. Sous 60mm on recueille ainsi 373 gr. de bromo-3 butanone-2 entre 65 et 70°, et 101 gr. de bromo-1 butanone-2 entre 80 et 85°.

Le rendement en bromo-1 butanone-2 est de 61%, en bromo-3 butanone-2, de 17%. Soit un rendement global de 78%.

B/- BROMURATION DE LA DIETHYLCETONE

La bromuration de la diéthylcétone est faite d'une manière tout à fait analogue :



A 258 gr. (3 molécules) de diéthylcétone et 63 gr. (0,5 molécule + 25% en excès) de chlorate dissous dans 360 cm³ d'eau, 252 gr. (1,5 molécules + 5% en excès) de brome sont ajoutés goutte à goutte. On fait démarrer la réaction par chauffage à 50°. L'addition demande une vingtaine d'heures et la température est maintenue à 35-40°.

Après décantation, l'huile est séchée sur chlorure de calcium et rectifiée sous un vide de 34 mm. On obtient 396 gr. de bromo-2 pentanone-3 entre 65 et 70°, soit un rendement de 80%.

C/- BROMURATION DE LA PINACOLONE

Le brome réagit sur la pinacolone suivant la réaction :

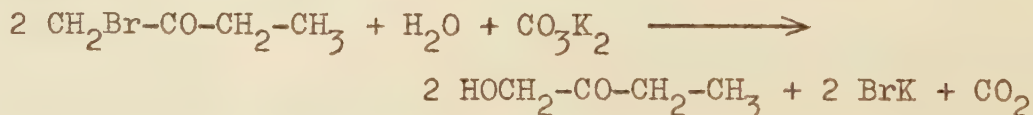


A une solution de 50 gr. (0,5 molécule) de pinacolone dissoute dans 150 cm³ d'éther séché préalablement sur chlorure de calcium, 80 gr. de brome, soit 0,5 molécule, sont additionnés goutte à goutte sous agitation. Après avoir fait démarrer la réaction à température ambiante, le ballon est refroidi dans un bain d'eau glacée. L'addition du brome dure 3/4 d'heure.

La solution étherée est lavée à l'eau, au bicarbonate, puis de nouveau à l'eau et enfin séchée sur chlorure de calcium. L'éther est chassé et le résidu distillé sous vide. Sous 13 mm, on obtient 66,5 gr. de diméthyl-3-3 bromo-1 butanone-2, distillant à 70-71°. Le résidu (8 gr.) cristallise. Le rendement est de 74%.

2°) -HYDROLYSE DES CETONES BROMÉESA/- BUTANOL-I ONE-2

La bromo-1 butanone-2 est directement hydrolysée en butanol-1 one-2 par une solution de carbonate de potassium à l'ébullition suivant le schéma :



On chauffe sous agitation 101 gr. de bromo-1 butanone-2 (soit 0,68 molécule) avec une solution de 59 gr. de carbonate de potassium (25% en excès) dans 250 cm³ d'eau. Le dégagement de CO₂ commence dès 60° et cesse après ½ heure d'ébullition. A ce moment toute odeur piquante a disparu.

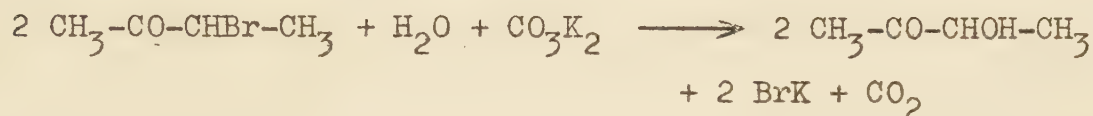
La solution obtenue, légèrement colorée, est neutralisée par l'acide chlorhydrique puis déshydratée par le benzène. La distillation du mélange à insolubilité totale eau-benzène passant à 69° doit être faite sous agitation car les sels minéraux précipitent à mesure que l'eau s'élimine. On utilise pour cette opération un appareil où la décantation et le retour du benzène dans le ballon se font d'eux mêmes. On élimine de cette manière une centaine de cm³ d'eau en une heure. Le résidu composé de sels minéraux et de la solution benzénique du cétole est jeté sur buchner; le précipité est lavé au benzène.

La solution est fractionnée sous vide après distillation du benzène. Sous une pression de 40 mm, il passe 27 gr. de produit brut entre 65 et 74°. Le résidu est important.

Le distillat, rectifié une seconde fois sous 35 mm, passe en palier à 70°. On obtient 21 gr. de butanol-1 one-2, soit un rendement de 35%.

B/- BUTANOL-3 ONE-2

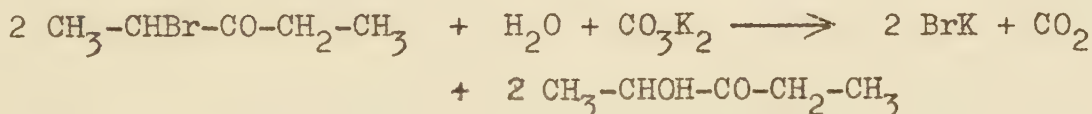
De même que pour le cétol précédent, on a la réaction :



110 gr. de bromo-3 butanone-2 (0,73 molécule) sont chauffés avec 63 gr. de carbonate de potassium (25% en excès) dissous dans 280 cm³ d'eau. Après élimination de l'eau la solution benzénique est fractionnée sous vide. Sous une pression de 40 mm, on recueille 38 gr. de produit brut entre 56 et 64°. Redistillé sous 35 mm, le cétol passe en palier à 57-58°. On obtient 33 gr. de butanol-3 one-2 soit un rendement de 52%.

C/- PENTANOL-2 ONE-3

L'hydrolyse de la bromo-2 pentanone-3 s'effectue d'une manière identique :

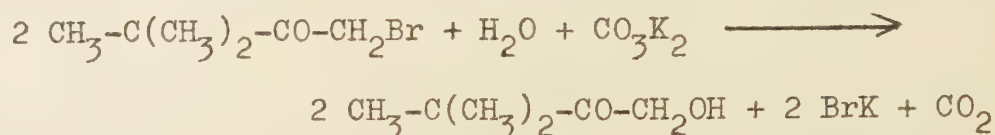


Le mélange de 398 gr. (2,41 molécules) de bromo-2 pentanone-3 et d'une solution de 207 gr. de carbonate de potassium (25% en excès) dans 1300 cm³ d'eau est porté à ébullition pendant 3/4 d'heure.

La solution est neutralisée. Par distillation, on recueille en tête un mélange hétérogène qui est éliminé, puis l'azéotrope qui distille très près de 100°. On en recueille 860 cm³. Cet azéotrope est déshydraté par le benzène. Le résidu est distillé sous 19 mm. On obtient 205 gr. de pentanol-2 one-3 passant en palier à 57°; le rendement atteint 84%.

D/- DIMETHYL-3-3 BUTANOL-I ONE-2

Comme pour la préparation des cétoles précédents, la bromopina-colone est hydrolysée par une solution de carbonate de potassium.



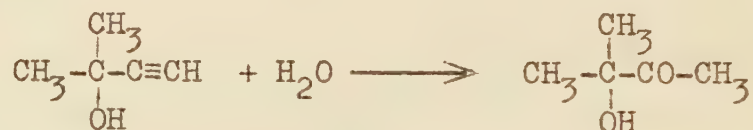
Le dérivé bromé (66,5 gr. soit 0,37 molécule) est chauffé avec une solution de 31 gr. de carbonate de potassium (25% en excès) dans 150 cm³ d'eau. L'hydrolyse est terminée après 3/4 d'heure d'ébullition. Le mélange se sépare en deux couches. On décante la couche organique et extrait la couche aqueuse à l'éther.

Sous 33 mm, la diméthyl-3-3 butanol-1 one-2 distille à 69°. On recueille 27 g. de cétole, soit un rendement de 63 %.

3°-HYDRATATION DU METHYLBUTYNOL

Méthyl-2 butanol-2 one-3

Le méthylbutynol est soumis à l'action du réactif de Denigès



Nous rappelons ici la composition du réactif de Denigès:

- Eau : 2000 cm³
- Acide sulfurique concentré : 400 gr, soit 220 cm³
- Oxyde mercurique (jaune) : 60 gr.

On fait tomber goutte à goutte 252 gr. de méthylbutynol (3 molécules) dans 600 cm³ de réactif de Denigès à l'ébullition. Après la fin de l'addition (2 heures), on maintient l'ébullition pendant une heure encore. L'opération doit être faite sous agitation car il y a précipitation de sels mercuriques au cours de la réaction.

L'azéotrope eau-cétole, qui passe près de 100°, est distillé. On en recueille 700 cm³. Puis cet azéotrope est déshydraté au benzène. Le résidu, après distillation du benzène, est rectifié sous pression ordinaire. On recueille 225 gr. de méthyl-2 butanol-2 one-3 entre 139 et 140°. Le rendement atteint 74%.

4°)-PREPARATION DE LA PROPIONOÏNE

Dans un ballon de 1 litre avec agitation centrale, réfrigérant et boule à brome, on introduit 500 cm³ d'éther anhydre et 46 gr (2 mol) de sodium en poudre (obtenu en agitant énergiquement le métal fondu dans le toluène bouillant). On additionne par petites fractions 88 gr. (1 mol) de propionate de méthyle. La température du ballon s'élève lentement. Nous laissons la réaction se poursuivre pendant 5 jours en agitant de temps à autre.

On coule alors dans le ballon refroidi par un bain de glace, une solution de 105 gr. (57 cm³) d'acide sulfurique concentré dans 175 cm³ d'eau. L'éther est décanté du sulfate de soude (SO₄Na₂, 10 H₂O), il n'y a pas de couche aqueuse. Le sel est lavé à l'éther.

Sous une pression de 24 mm, on recueille 28 gr. de propionoïne entre 70-71°. Le résidu est très important. Le rendement est faible: 48%.

CHAPITRE DEUXIEME

.....

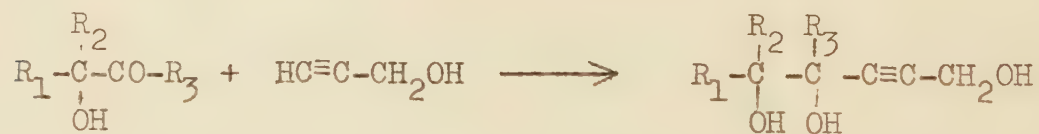
CONDENSATION DES ALCOOLS ACETYLENIQUES VRAIS

AVEC LES CETONES α -ALCOOLS

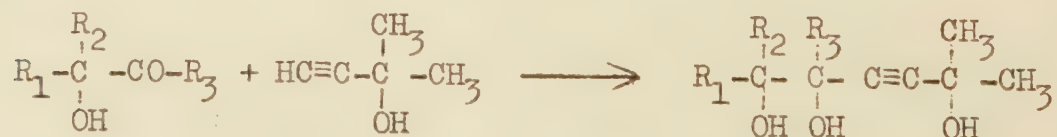
PARTIE THEORIQUE

Nos condensations ont été effectuées avec deux alcools acétyléniques vrais : le plus simple d'entre eux, l'alcool propargylique, et le méthyl-2 butyne-3 ol-2. Ces deux alcools sont obtenus industriellement par condensation sur l'acétylène du formaldéhyde pour le premier, de l'acétone pour le second.

Avec l'alcool propargylique nous avons condensé, la butanol-I one-2, la butanol-3 one-2, la méthyl-2 butanol-2 one-3, la pentanol-2 one-3, l'hexanol-3 one-4, et la diméthyl-3-3 butanol-I one-2.



Avec le méthylbutynol, les rendements sont plus faibles. Nous l'avons condensé seulement avec la butanol-3 one-2, la méthyl-2 butanol-2 one-3 et la pentanol-2 one-3.



CHOIX DE L'AGENT DE CONDENSATION.

Les premiers essais ont été faits en utilisant comme agent de condensation la potasse en poudre (obtenue dans un broyeur à boulets) en suspension dans l'éther anhydre. La potasse utilisée était de la potasse R.P. contenant 16% d'eau. Il paraît difficile de la déshydrater au delà de ce pourcentage; la quantité d'eau éliminée par simple fusion puis refroidissement est faible. La littérature est d'ailleurs fort peu explicite à ce sujet: la presque totalité des auteurs qui ont utilisé de la potasse comme catalyseur se contentent de signaler qu'ils l'ont obtenue anhydre par fusion sans préciser par un dosage l'efficacité de la méthode.

En opérant avec de la potasse en pastilles au lieu de la potasse en poudre, la condensation s'effectue plus lentement mais avec les mêmes rendements. Nous avons donc utilisé la potasse en poudre uniquement pour les condensations dans lesquelles étaient engagés les α -cétols les moins stables en milieu alcalin.

La soude commerciale contient seulement 5% d'eau. Nous avons pensé la substituer à la potasse beaucoup plus hydratée. Mais la condensation n'a pas lieu.

L'emploi de l'amidure de sodium n'a pas donné de résultats plus encourageants; c'est ainsi qu'en ajoutant l'acétate de propargyle (la fonction alcool est bloquée) à la méthylbutanolone sodée par l'amidure comme l'avait fait avant nous BERNARD et COLONGE(38), on n'obtient après les traitements habituels, que des goudrons.

La méthode magnésienne ne nous a pas permis de mener à bien la condensation entre l'alcool propargylique et l'acétol($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) qui est très instable en milieu alcalin. La méthode est en plus malaisée. D'une part, il faut 2 molécules de composé organomagnésien mixte par molécule d'acétol engagée (une molécule étant détruite par la fonction alcool); d'autre part, le dérivé magnésien de l'alcool propargylique, insoluble dans l'éther, précipite en masse très visqueuse et compacte qu'il est difficile de faire réagir convenablement.

Signalons enfin que des essais de catalyse par l'hydroxyde cuivreux, les naphtéates de cuivre et de nickel n'ont donné aucun résultat.

MECANISME DE LA REACTION.

L'emploi de la potasse comme agent de condensation dans la réaction entre dérivés carbonylés et composés acétyléniques vrais a été préconisé par FAWORSKY(42). La réaction se fait selon cet auteur

en deux stades (43).

1°/- Addition d'une molécule de potasse sur le dérivé carbonylé par ouverture de la liaison C=O



2°/- Le composé formé se condense sur le composé acétylénique (dans ce cas le phénylacétylène) par élimination d'une molécule de potasse:



FAWORSKY considère cette réaction comme semblable à celle de la condensation du chloroforme sur les cétones en présence de potasse:



Or cette explication du mécanisme de la réaction s'est montrée en contradiction avec les faits expérimentaux. Il paraît cependant certain qu'une molécule de potasse s'additionne sur la liaison C=O pour donner un complexe céto-potasse. En effet si on introduit dans de l'éther anhydre quelques pastilles de potasse et quelques grammes de méthylbutanolone, il y a désagrégation des pastilles de potasse et précipitation d'une masse blanche.

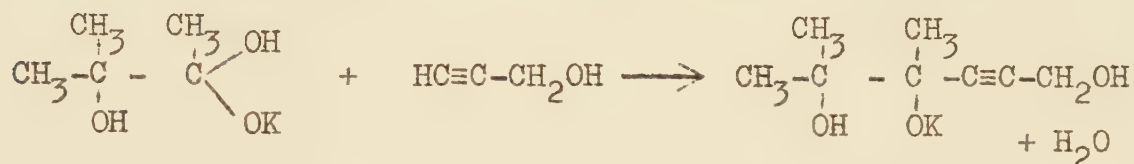
Mais si on admet que la condensation entre ce complexe et le composé acétylénique s'effectue, comme le suppose FAWORSKY, par élimination d'une molécule de potasse, on doit en conclure :

- que le produit obtenu en fin de réaction est directement le triol.
- que des traces ou tout au plus de petites quantités de potasse sont suffisantes puisque le catalyseur est régénéré au cours de la réaction.

Or, nous avons constaté, que l'on obtient, non pas le triol mais

un alcoolate qui se présente sous l'aspect, soit d'une pâte blanche, soit d'une masse visqueuse insoluble dans le milieu. D'autre part, il est indispensable d'utiliser la quantité stoechiométrique de potasse (compte tenu des 16% d'eau qu'elle contient). Pour la condensation entre la méthylbutanolone et l'alcool propargylique, des essais faits avec 2 fois, 1,5 fois, 1 fois, 0,5 fois la quantité stoechiométrique de potasse, ont donné, après hydrogénation, le triol saturé avec un rendement respectivement de : 46%, 45%, 46%, et 25%.

On aurait donc condensation par élimination d'une molécule d'eau entre le complexe d'addition cétol-KOH et l'alcool acétylénique vrai :



Ce mécanisme est en accord avec toutes nos observations.

TRIOLS ACÉTYLÉNIQUES .

Les triols acétyléniques obtenus dans nos condensations sont des composés très visqueux, indistillables même sous vide poussé. Ils sont soumis, sans purification préalable, à l'hydrogénation en présence de nickel Raney.

La préparation des dérivés cristallisés de ces composés est tout à fait exceptionnelle. Nous n'avons pu obtenir qu'un seul composé cristallisé (phényluréthane).

Avec une solution de chlorure mercurique, les triols acétyléniques donnent des complexes blancs qui précipitent peu à peu. Ces complexes se décomposent sans fondre vers 120°.

TRIOLS SATURÉS .

Ces triols sont obtenus par hydrogénation des précédents. Ils peuvent être distillés sous vide sans décomposition. Ce sont des liquides sirupeux ou des solides cristallisés. Parmi ceux qui sont cristallisés, leurs formules ne renferment qu'un seul atome de carbone asymétrique, tandis que ceux représentés par une formule ayant

deux carbones asymétriques et qui, par conséquent, peuvent être des mélanges de deux diastéréoisomères racémiques sont restés liquides.

L'analyse de ces composés a été rendue difficile du fait de leur hygroscopicité. Il a été nécessaire de sécher longuement les échantillons sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

La préparation des dérivés cristallisés de ces triols a été difficile. L'isocyanate de phényle, l'isocyanate d' α -naphtyle, le chlorure de trityle donnent respectivement de la diphénylurée, de la dinaphtylurée, et du triphénylcarbinol. Le chlorure de benzoyle donne des produits visqueux incristallisables. Seul le chlorure de paranitrobenzoyle nous a permis d'obtenir quelques dérivés cristallisés. Ce chlorure d'acide n'a toujours réagi que sur les fonctions alcool primaire et secondaire, jamais sur les fonctions alcool tertiaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le mode opératoire utilisé est sensiblement le même pour toutes nos condensations. Dans un poudrier, on introduit les quantités équimoléculaires de cétol et d'alcool acétylénique, environ 1000 cm³ d'éther anhydre par molécule de réactif engagé, puis la quantité stoechiométrique de potasse à 84% KOH. L'échauffement qui se produit lors du mélange des réactifs est faible. Le poudrier est alors fixé sur un agitateur rotatif pendant une huitaine d'heures. Le mélange se trouble tout d'abord puis l'alcoolate précipite. Après un repos de 12 heures, on hydrolyse par un mélange glace-acide chlorhydrique.

La couche éthérée contient une petite partie de l'alcool acétylénique n'ayant pas réagi, une plus ou moins grande partie du cétol suivant sa solubilité dans l'eau et des goudrons.

Le triol est intégralement dans la couche aqueuse, qui est neutralisée exactement. Cette couche contient également la majeure partie de l'alcool acétylénique résiduel et une partie du cétol.

L'eau est évaporée sous vide et le résidu extrait à l'alcool absolu.

Nous avons préalablement tenté de relarguer le produit comme GOUGE(13) l'avait fait pour les glycols acétyléniques. On coule le mélange réactionnel sur de la glace. La solution alcaline obtenue est saturée par un courant de gaz carbonique; mais les triols beaucoup plus solubles dans l'eau que les glycols obtenus par cet auteur demeurent en solution.

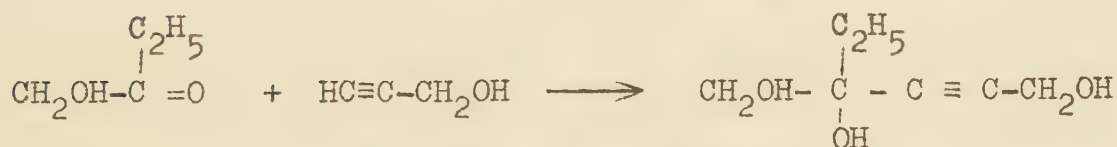
L'emploi de l'alcool absolu pour l'extraction du résidu de l'évaporation de la couche aqueuse, présente l'inconvénient de dissoudre un peu de chlorure de potassium. Mais l'éther ne peut convenir pour cette extraction, le triol y étant trop peu soluble.

Pour obtenir le triol acétylénique brut, on évapore l'alcool. Sinon on hydrogène directement sur nickel Raney la solution diluée par de l'eau.

L'hydrogénation effectuée sur des produits non purifiés s'est toujours faite convenablement; nous n'avons jamais constaté un empoisonnement du catalyseur.

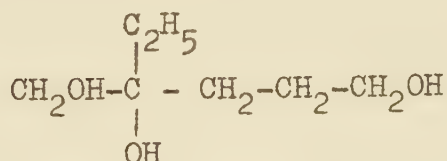
La solution du triol saturé est ensuite évaporée à sec et le résidu distillé sous vide

I°/- CONDENSATION DE LA BUTANOL-1 ONE-2 AVEC
L'ALCOOL PROPARGYLIQUE



Ethyl-2 pentyne-3 triol-I-2-5

Par hydrogénation



Ethyl-2 pentanetriol-I-2-5

Réactifs :

Butanol-1 one-2	17,5 gr.(0,2 mol)
Alcool propargylique	11,2 gr.(0,2 mol)
Potasse (à 84%)	15 gr.
Ether anhydre	200 cm ³

La butanol-1 one-2 est le cétol le plus instable en milieu alcalin que nous ayons engagé dans nos réactions de condensation. Aussi l'alcoolate se présente sous la forme d'une huile très visqueuse fortement colorée.

Volume d'hydrogène théorique : 9 litres
absorbé : 1 litre

Sous une pression de 3 mm, le triol distille à 156-160°. On en recueille 3 gr. soit un rendement de 10%.

Le produit est en trop petite quantité pour être soumis à une seconde distillation; il a donc été obtenu relativement souillé (il s'est formé des goudrons) et n'a pu donner d'analyse correcte.

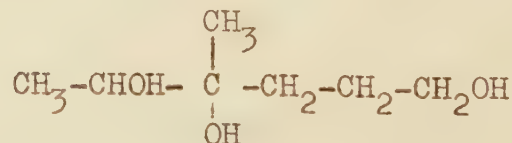
Malgré la présence d'un seul carbone asymétrique ce triol reste liquide.

2°/- CONDENSATION DE LA BUTANOL-3 ONE-2 AVEC
L'ALCOOL PROPARGYLIQUE



Méthyl-3 Hexyne-4 triol-2-3-6

Après hydrogénation



Méthyl-3 hexane triol-2-3-6

Réactifs :

Butanol-3 one-2	17,5 gr. (0,2 mol)
Alcool propargylique	11,2 gr. (0,2 mol)
Potasse à 84%	15 gr.
Ether	200 cm ³

Comme dans le cas de la butanol-1 one-2, l'alcoolate est une huile visqueuse colorée.

Volume d'hydrogène théorique : 9 litres
absorbé : 2,25 litres

On distille 7 gr. de triol à 164° sous une pression de 4 mm.
Le rendement est de 24%.

L'analyse donne des résultats corrects:

$C_7H_{16}O_3$	C%	(calculé 56,73	H%	(calculé 10,88
		(trouvé 56,33		(trouvé 10,80

Diester paranitrobenzoïque

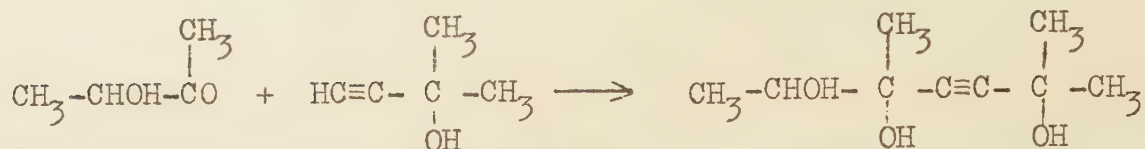
Le triol est dissous dans la pyridine; on ajoute la quantité calculée de chlorure de paranitrobenzoyle(ici, 2 molécules pour une de triol). Le mélange s'échauffe fortement. On maintient encore une demi-heure sur un bain-marie bouillant. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. L'ester précipite sous forme d'huile qui cristallise au bout de quelques jours. On essore alors sur buchner, lave à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer la pyridine, puis avec une solution saturée de bicarbonate afin de dissoudre l'acide paranitrobenzoïque et enfin à l'eau. L'ester qui se présente sous la forme d'un solide visqueux, sèche en plusieurs jours.

Ce mode de préparation a été sensiblement le même pour l'obtention de tous nos esters paranitrobenzoïques de triols.

Après trois recristallisations dans l'alcool méthylique, le produit fond à 101°

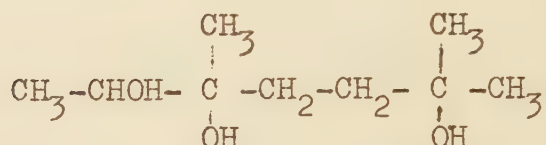
$C_{21}H_{22}O_9N_2$	N%	(calculé 6,27 %
		(trouvé 6,26 %

3°/- CONDENSATION DE LA BUTANOL-3 ONE-2 AVEC
LE METHYL-2 BUTYNE-3 OL-2



Diméthyl-3-6 heptyne-4 triol-2-3-6

Après hydrogénation



Diméthyl-3-6 heptanetriol-2-3-6

Réactifs :

Butanol-3 one-2	29 gr. (1/3 mol)
Méthylbutynol	28 gr. (1/3 mol)
Potasse (84%)	22 gr.
Ether	300 cm ³

L'alcoolate précipite également sous la forme d'une huile visqueuse.

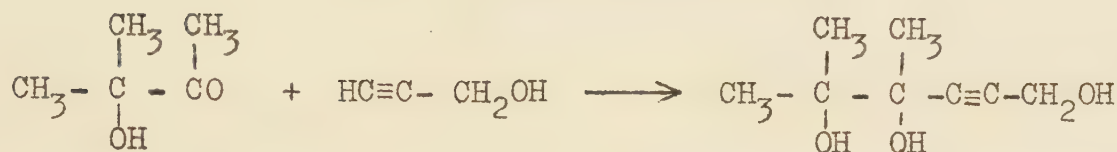
Volume d'hydrogène théorique : 15 litres
 absorbé : 1,25 litre

On recueille 5 gr. de triol distillant entre 170-175° sous une pression de 5 mm. Le rendement est très faible: 9%.

L'analyse donne un pourcentage de carbone assez éloigné.

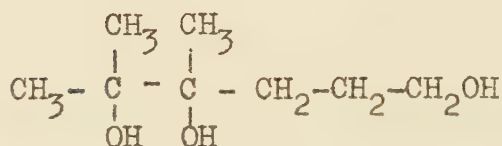
C ₉ H ₂₀ O ₃	C%	(calculé 61,33	H%	(calculé 11,44
		(trouvé 57,85		(trouvé 11,38

Nous n'avons pas pu faire de dérivé cristallisé de ce triol malgré la présence d'une fonction alcool secondaire.

4°/- CONDENSATION DE LA METHYL-2 BUTANOL-2 ONE-3AVEC L'ALCOOL PROPARGYLIQUE

Diméthyl-2-3 hexyne-4 triol-2-3
-6

par hydrogénation



Diméthyl-2-3 hexane triol-2-3-6

Réactifs:

Méthyl-2 butanol-2 one-3	102 gr.(1 mol)
Alcool propargylique	56 gr.(1 mol)
Potasse (84%)	67 gr.
Ether	1000 cm ³

L'opération a été faite dans deux poudriers de 1 litre.
L'alcoolate est une masse blanche.

Volume d'hydrogène théorique : 44,8 litres
absorbé : 22 litres

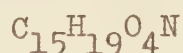
Sous 3 mm le produit passe en palier à 142°. Nous en recueillons 84 gr. soit un rendement de 52%.

Le triol cristallise au bout de plusieurs mois. Nous n'avons pu le recrystalliser qu'en refroidissant à -10° sa solution étherée saturée et préparée à la température ambiante. Après trois recrystallisations nous obtenons des cristaux fondant à 70°. Toutefois, on obtient un produit relativement pur en lavant les cristaux à l'éther de pétrole 30-40° dans lequel le triol est peu soluble.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$	C%	{ calculé 59,23 trouvé 59,26	H%	{ calculé 11,18 trouvé 11,16
-------------------------------------	----	---------------------------------	----	---------------------------------

Phényluréthane du diméthyl-2-3 hexyne-4 triol-2-3-6

Il a été facile de préparer un dérivé cristallisé du triol acétylénique. La quantité stoechiométrique de triol et d'isocyanate de phényle (molécule pour molécule) a été mise à réagir pendant plusieurs jours. Le mélange des deux réactifs devient un solide translucide. Par traitement au benzène froid, il précipite un composé blanc qui est filtré. Après deux recristallisations dans l'eau (les deux fonctions alcool tertiaire restantes confèrent au produit une certaine solubilité dans l'eau) et élimination de la fraction insoluble à chaud, constituée par de la diphénylurée (PF: 235°) le produit fond à 133°.

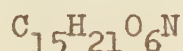


N%	(calculé	5,05
	(trouvé	5,15

Paranitrobenzoate du diméthyl-2-3 hexanetriol-2-3-6

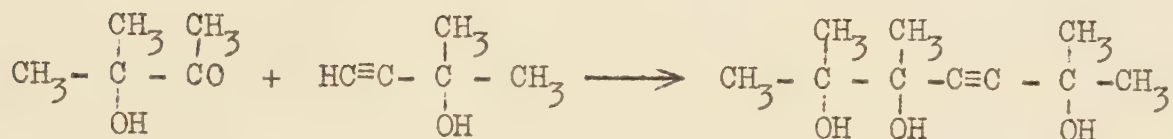
Cet ester est préparé de la même manière que le diester paranitrobenzoïque du méthyl-3 hexanetriol-2-3-6, mais en n'employant seulement qu'une molécule de chlorure de paranitrobenzoyl par molécule de triol.

Après deux recristallisations dans le mélange éther de pétrole 60-70°- benzène (10%), le produit fond à 95°. On a également pu faire une cristallisation dans l'eau additionnée de 5% d'alcool, mais le produit sèche difficilement et le point de fusion est abaissé.



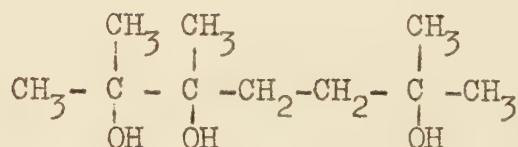
C%	(calculé	57,86	H%	(calculé	6,80
	(trouvé	57,92		(trouvé	6,91

N%	(calculé	4,50 %
	(trouvé	4,47 %

5°/- CONDENSATION DE LA METHYL-2 BUTANOL-2 ONE-3AVEC LE METHYL-2 BUTYNE-3 OL-2

Triméthyl-2-3-6 heptyne-4 triol-2-3-6

Par hydrogénation



Triméthyl-2-3-6 heptanetriol-2-3-6

Réactifs:

Méthylbutanolone	34 gr. (1/3 mol)
Méthylbutynol	28 gr. (1/3 mol)
Potasse	22 gr.
Ether	300 cm ³

Le mélange réactionnel prend l'aspect d'une pâte blanche comme dans la condensation précédente.

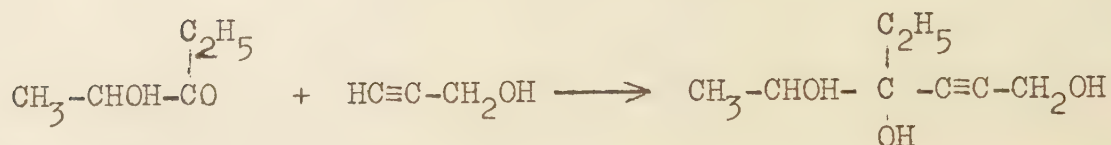
Volume d'hydrogène théorique : 15 litres
absorbé : 2 litres

Sous 3 mm, on recueille 9 gr. de triol entre 120 et 125°
Rendement : 13%

Le triol cristallise lentement. Les cristaux (qu'il nous est impossible de recristalliser), sont lavés à l'éther de pétrole 30-40° et fondent à 55-60°.

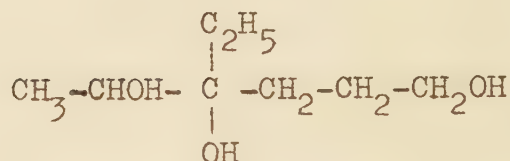
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$	C%	{ calculé 63,12	H%	{ calculé 11,65
		{ trouvé 62,83		{ trouvé 11,57

Ce triol possède trois fonctions alcool tertiaire et ne donne aucun dérivé cristallisé.

6°/- CONDENSATION DE LA PENTANOL-2 ONE-3 AVECL'ALCOOL PROPARGYLIQUE

Ethyl-3 hexyne-4 triol-2-3-6

Par hydrogénation



Ethyl-3 hexanetriol-2-3-6

Réactifs:

Pentanolone	34 gr. (1/3 mol)
Alcool propargylique	19 gr. (1/3 mol)
Potasse	22 gr.
Ether	300 cm ³

L'alcoolate précipite peu à peu en huile visqueuse colorée.
 Volume d'hydrogène théorique : 15 litres
 absorbé : 8 litres

Ce triol saturé distille à 158-160° sous une pression de 4 mm.
 Nous en recueillons 26 gr. soit un rendement de 48%.

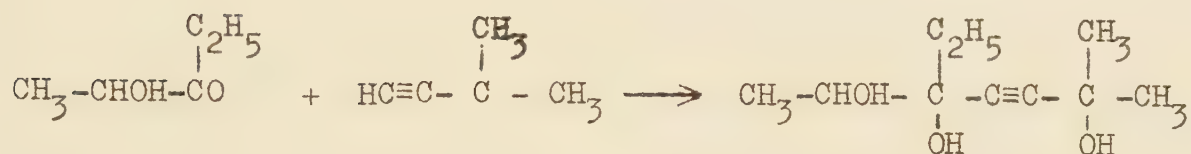
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$	C%	{ calculé 59,23	H%	{ calculé 11,18
		{ trouvé 59,06		{ trouvé 11,32

Diester paranitrobenzoïque.

Préparé comme les précédents, il est recristallisé trois fois dans l'alcool méthylique et fond à 161°.

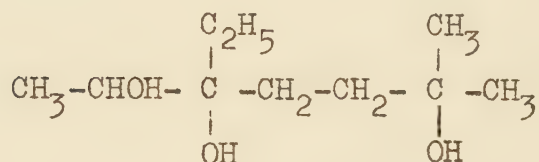
$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_2$	N%	{ calculé 6,08
		{ trouvé 6,09

7°/- CONDENSATION DE LA PENTANOL-2 ONE-3 AVEC
LE METHYL-2 BUTYNE-3 OL-2



Méthyl-6 ethyl-3 heptyne-4 triol-2-3-6

Par hydrogénation



Méthyl-6 ethyl-3 heptanetriol-2-3-6

Réactifs:

Pentanolone	34 gr. (1/3 mol)
Methylbutynol	28 gr. (1/3 mol)
Potasse	22 gr.
Ether	300 cm ³

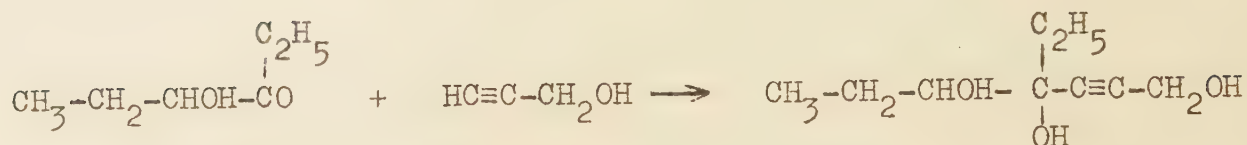
L'alcoolate, comme dans la condensation précédente, est une couche huileuse légèrement colorée.

Volume d'hydrogène théorique : 15 litres
 absorbé : 2,25 litres

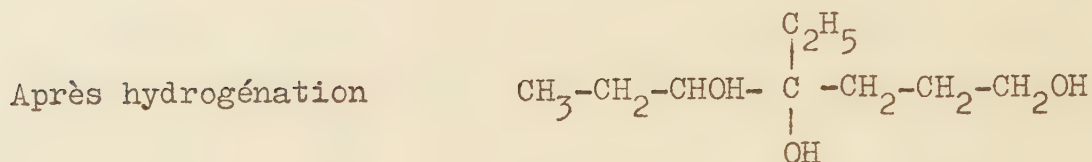
Le triol distille à 145-150° sous 2 mm. Nous en recueillons 8,5 gr. soit un rendement de 14%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$	C%	{ calculé 63,12	H%	{ calculé 11,65
		{ trouvé 62,35		{ trouvé 11,51

Il ne nous a pas été possible de préparer de dérivé cristallisé.

8°/- CONDENSATION DE L'HEXANOL-4 ONE-3 AVECL'ALCOOL PROPARGYLIQUE

Ethyl-4 heptyne-2 triol-1-4-5



Ethyl-4 heptanetriol-1-4-5

Réactifs:

Hexanol-4 one-3 (propionoïne)	25 gr. (0,2 mol)
Alcool propargylique	11,5 gr. (0,2 mol)
Potasse	14 gr.
Ether	200 cm ³

L'alcoolate précipite en une masse très visqueuse assez peu colorée.

Volume d'hydrogène théorique : 9 litres
absorbé : 3,5 litres

Sous 2 mm. le triol distille entre 145-147°. Nous en recueillons 12 gr., soit un rendement de 35%.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3$	C%	{ calculé 61,33	H%	{ calculé 11,44
		{ trouvé 61,32		{ trouvé 11,38

Diester paranitrobenzoïque.

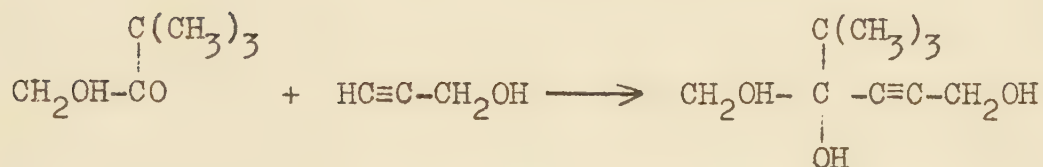
Préparé suivant le procédé décrit plus haut, et recristallisé 3 fois dans l'alcool méthylique, cet ester fond à 121°.

$C_{23}H_{26}O_9N_2$	N%	{ calculé 5,90	C%	{ calculé 58,22
		{ trouvé 5,94		{ trouvé 58,04

H%	{ calculé 5,52
	{ trouvé 5,54

9°/- CONDENSATION DE LA DIMETHYL-3-3 BUTANOL-I ONE-2

AVEC L'ALCOOL PROPARGYLIQUE



Tert.butyl-2 pentyne-3 triol-1-2-5



Tert.butyl-2 pentanetriol-1-2-5

Réactifs:

Diméthyl-3-3 butanol-1 one-2	88,5 gr. (0,75 mol)
Alcool propargylique	42 gr. (0,75 mol)
Potasse	50 gr.
Ether	500 cm ³

L'alcoolate précipite en huile très visqueuse.

Volume d'hydrogène théorique :	33,6 litres
absorbé :	2,5 litres

Nous distillons 10 gr. de triol à 152° sous 2 mm. Rendement faible : 8%.

Le triol cristallise peu à peu. Les cristaux lavés à l'éther de pétrole 30-40° fondent autour de 30°

$C_9H_{20}O_3$	C%	(calculé 61,33	H%	(calculé 11,44
		(trouvé 61,39		(trouvé 11,43

Le résidu de la couche étherée, après évaporation de l'éther est distillé. On ne récupère qu'une petite partie du cétol n'ayant pas réagi. Il reste un résidu très important qui se prend en masse. Nous avons eu dans ce cas seulement, une réaction secondaire.

CONCLUSION

Nous avons récapitulé dans un tableau toutes les condensations effectuées. Les rendements des condensations des α -cétols avec le méthylbutynol sont environ trois fois plus faibles que ceux des condensations des mêmes cétols avec l'alcool propargylique.

Nous n'avons pu effectuer des mesures de densité de ces triols à cause de leur viscosité.

(voir tableau, page suivante)

α -cétol	Alc. acétylénique	Triol saturé	Rend. %
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Ethyl-2 pentanetriol-1-2-5	10
$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Methyl-3 hexanetriol-2-3-6	24
$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ Diméthyl-3-6 heptanetriol-2-3-6	9
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Diméthyl-2-3 hexanetriol-2-3-6	52
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ Triméthyl-2-3-6 heptanetriol-2-3-6	13
$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Ethyl-3 hexanetriol-2-3-6	48
$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ Méthyl-6 ethyl-3 heptanetriol-2-3-6	14
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Ethyl-4 heptanetriol-1-4-5	35
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-(\text{t.C}_4\text{H}_9)$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}(\text{OH})(\text{t.C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Tert. butyl-2 pentanetriol-1-2-5	8



D E U X I E M E P A R T I E

PREPARATION DES TRIOLS-1-2-5A PARTIR DES CETONES γ -ETHYLENIQUES



INTRODUCTION

.....

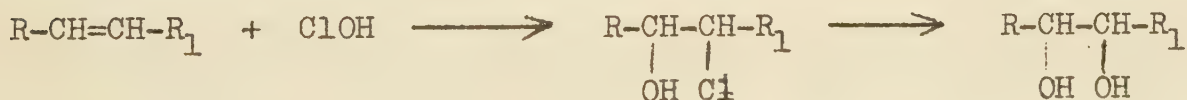
La transformation des composés éthyléniques en glycols a fait l'objet de très nombreux travaux. Sans faire une bibliographie complète de cette question, nous rappelons ici brièvement quels sont les principaux procédés mis en oeuvre.

1°/- L'oxydation des doubles liaisons par une solution de permanganate de potassium(44)(45) est un procédé médiocre. Les rendements sont généralement faibles. Le permanganate devant être employé en solution diluée, on travaille donc avec des quantités d'eau importantes.

2°/- La fixation d'une molécule de brome sur la double liaison, puis la saponification de la dibromhydrine obtenue a permis à de nombreux auteurs de préparer des glycols ou des triols. Sur cette question il faut citer les travaux de DELABY(46). Pour la transformation des alcools α -éthyléniques en triols par exemple, DELABY et MOREL(47) fixent une molécule de brome sur la double liaison puis transforment la dibromhydrine obtenue en un mélange de di- et triacétate par chauffage avec l'acétate de potassium. Le triol est ensuite libéré de cet ester par alcoololyse à l'aide de l'alcool méthylique.

3°/- L'hydroxylation peut être aussi faite par l'eau oxygénée en présence de tétroxyde d'osmium(48)(49), qui peut également servir de catalyseur d'oxydation des doubles liaisons par les chlorates(50). Mais ces méthodes n'ont été utilisées que dans un petit nombre de cas.

4°/- L'acide hypochloreux s'additionne sur les doubles liaisons pour donner une chlorhydrine qui est saponifiée:



Nous étudierons ce procédé plus en détail dans la partie théorique de l'étude de la transformation des cétones α -éthyléniques en triols.

5°/- Les peracides ont été employés pour cette oxydation en vue de l'obtention, soit des époxydes, soit des glycols. Une revue de la question a été faite en détail (51). L'acide performique semble

CHAPITRE PREMIER

.....

PREPARATION DES CETONES ET ALCOOLS α -ETHYLENIQUES

Nous avons utilisé pour la préparation des cétones α -éthyléniques la méthode aux esters acétylacétiques substitués.

De cette manière ont été préparées:

- 1'allylacétone, ou hexène-5 one-2, par coupure de 1'allylacétylacétate d'éthyle,
- la méthylallylacétone, ou méthyl-3 hexène-5 one-2, à partir du méthylallylacétylacétate d'éthyle.
- 1'éthylallylacétone, ou éthyl-3 hexène-5 one-2, à partir de 1'éthylallylacétylacétate d'éthyle,
- la méthallylacétone, ou méthyl-5 hexène-5 one-2, à partir du méthallylacétylacétate d'éthyle.

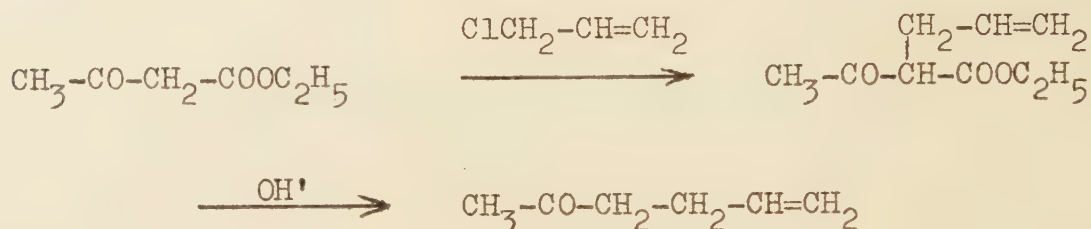
Les alcools α -éthyléniques ont été obtenus à partir des cétones correspondantes.

- 1'éthyl-3 hexène-5 ol-2 par réduction de 1'éthylallylacétone,
- le méthyl-3 heptène-6 ol-2 par condensation de 1'iodure d'éthylmagnésium sur 1'allylacétone.

On trouve dans la thèse de LAGIER (54) un exposé sur la question.

A/- PREPARATION DE L'ALLYLACETONE

Nous avons préparé l'allylacétone par coupure cétonique de l'allylacétylacétate d'éthyle obtenu par condensation du chlorure d'allyle sur l'acétylacétate d'éthyle :

I°/ Préparation de l'allylacétylacétate d'éthyle

Le chlorure d'allyle est condensé avec l'acétylacétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

Nous avons préalablement tenté d'effectuer la condensation en milieu aqueux, comme l'indiquait une récente publication (55); mais la réaction n'a pas eu lieu avec le chlorure d'allyle.

On laisse tomber par petites fractions 46 g. de sodium (2 mol) dans 720 cm³ d'alcool absolu. Dès que le sodium a totalement disparu, on coule rapidement 260 g. (2 mol) d'acétylacétate d'éthyle préalablement distillé (E₂₀: 77°) puis plus lentement 170 g. (2 mol + 10% en excès) de chlorure d'allyle séché sur chlorure de calcium et distillé. Après 5 heures de chauffage le milieu est neutre.

L'alcool est évaporé sous vide, le résidu repris à l'eau, l'ester décanté et les eaux de lavage extraites à l'éther. Après séchage sur chlorure de calcium, on fractionne sous 11.mm.:

- t < 85° : fraction de tête constituée principalement de l'allylacétate d'éthyle provenant de la coupure étherée de l'allylacétylacétate.
- 85° < t < 93° : allylacétylacétate d'éthyle avec un palier net à 88°.
- t > 93° : principalement du diallylacétylacétate d'éthyle.

On recueille 258 g. d'ester soit un rendement de 76 %.

2°/ Coupure de l'allylacétylacétate d'éthyle

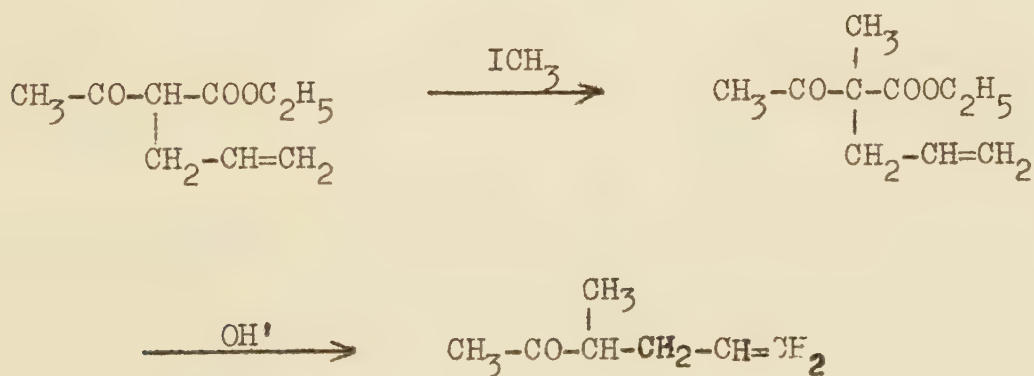
La coupure est faite suivant la méthode de COLONGE et LAGIER (56) qui chauffent l'ester avec une solution de soude à 15%.

Dans un ballon de 2 litres on introduit 170 g. (1 mol), d'allylacétylacétate d'éthyle et 900 cm³ d'une solution de soude à 15%. Il précipite à froid un composé d'addition ester-soude qui se dissout à chaud. On recueille, entre 83 et 89°, le mélange ternaire eau-alcool-allylacétone, puis le mélange hétérogène eau-allylacétone, entre 90 et 100°. L'eau est recyclée tandis que l'allylacétone est mélangée au ternaire obtenu en tête de distillation. Cette fraction est saturée par du carbonate de potassium; on décante la couche aqueuse qui se sépare alors, puis on sèche la couche organique sur carbonate de potassium. On recueille à la distillation 64 g. de cétone à 127-128°, soit un rendement de 65%.

L'allylacétone a déjà été préparée par de nombreux auteurs; ses constantes physiques sont connues.

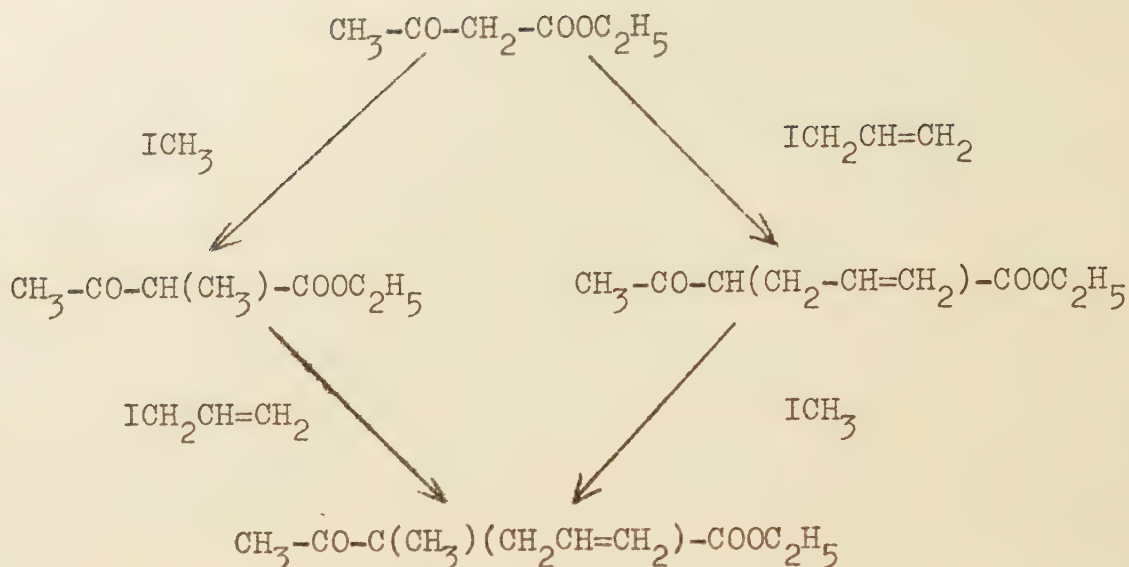
B/ PREPARATION DE LA METHYL-3 HEXENE-5 ONE-2 (METHYLALLYLACETONE)

La méthylallylacétone a été préparée, comme l'allylacétone, par coupure cétonique du méthylallylacétylacétate d'éthyle obtenu par condensation du iodure de méthyle sur l'allylacétylacétate d'éthyle:



I°/- Préparation du méthylallylacétylacétate d'éthyle

Cet ester a été préparé par JAMES(57) à partir de l'acétylacétate d'éthyle de deux manières différentes :



Cette méthode a été reprise plus récemment (58). Aucun rendement ni constantes ne sont donnés.

Nous avons préparé l'iodure de méthyle d'après le procédé indiqué dans Organic Synthèses (59). La condensation de l'allylacétylacétate d'éthyle et de l'iodure de méthyle a été faite en présence d'éthylate de sodium.

On dissout 46 g. de sodium dans 900 cm³ d'alcool absolu. On ajoute rapidement 340 g. (2 mol.) d'allylacétylacétate d'éthyle tout en refroidissant. Dans le liquide froid on coule alors goutte à goutte 312 g. (2 mol. + 10% en excès) d'iodure de méthyle. Après 20 heures de repos le mélange est neutre. On effectue les traitements habituels et on distille sous 14mm, 304 g. d'ester entre 89° et 95°. Le rendement atteint 82%; le résidu est pratiquement nul.

Dans une opération où nous avons ajouté l'iodure de méthyle dans le mélange réactionnel chaud, le rendement n'avait été que de 20%; en effet la majeure partie de l'ester avait subi la coupure étherée, pour donner du méthylallylacétate d'éthyle.

Méthyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle

E₁₄: 92-93°

d ₂₀ ²⁰	: 0,9831	d'où	d ₄ ²⁰	: 0,9814
n _D ^{18,5}	: 1,4404	d'où	n _D ²⁰	: 1,4397

R.M. calculée : 49,57 ; observée : 49,36

2°/ Préparation de la méthylallylacétone

Cette cétone a déjà été obtenue (60)(58) par coupure de l'ester précédent à l'aide de l'eau de baryte diluée. Rendement : 50%.

Nous avons appliqué la méthode que LAGIER utilisa pour la préparation de l'éthylallylacétone. On porte à l'ébullition un mélange de 970 cm³ d'une solution de soude à 7,5%, 154 g. d'ester et 2 g. de gardinol. L'alcalinité est dosée d'heure en heure par l'acide chlorhydrique N/10 en présence de phénolphthaléïne. Au bout de 8 heures de chauffage, la réaction est pratiquement terminée. Après avoir décanté et extrait à l'éther la couche aqueuse, la couche organique est séchée sur chlorure de calcium. Sous pression ordinaire, la méthylallylacétone distille à 133-136°. Rendement : 72% .

La coupure cétonique des esters acétylacétiques monosubstitués est très rapide, tandis que celle des mêmes esters disubstitués est beaucoup plus difficile : elle nécessite un chauffage prolongé avec un agent émulsifiant.

Semicarbazone

Elle a été préparée de la façon habituelle. Elle précipite seulement par neutralisation. Recristallisée dans l'eau additionnée de quelques % d'alcool, elle fond à 86°; COPE et HARDY donnent 84-85°.

Méthyl-3 hexène-5 one-2

Régénérée de sa semicarbazone par l'acide oxalique à 10% et entraînement à la vapeur d'eau.

$$E = 135^{\circ}$$

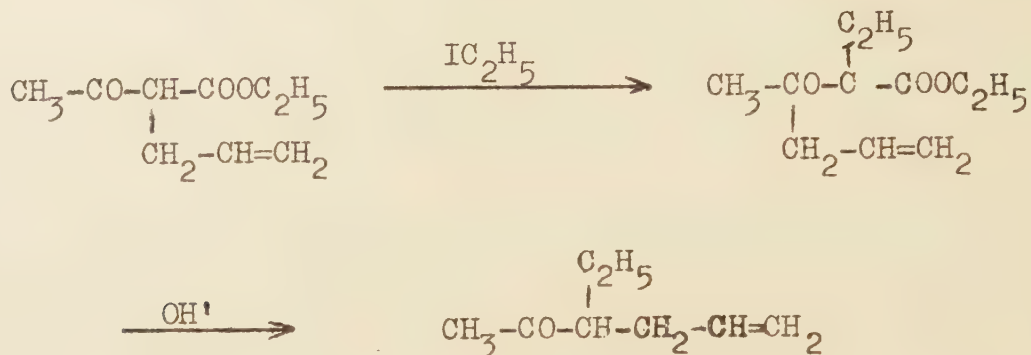
$$d_{20}^{20} : 0,8441 \quad \text{d'où} \quad d_4^{20} : 0,8426$$

$$n_D^{21} : 1,4233 \quad \text{d'où} \quad n_D^{20} : 1,4237$$

R.M. calculée : 34,07; observée : 33,89

C/ PREPARATION DE L'ETHYL-3 HEXENE-5 ONE-2 (ETHYLALLYLACETONE)

Nous avons appliqué une méthode de préparation identique à celle employée ci-dessus pour la méthylallylacétone:



I°/-Préparation de l'éthylallylacétylacétate d'éthyle

On opère comme précédemment. Il convient de signaler que même après 48 heures de repos, le mélange n'est pas neutre (l'iodure d'éthyle présentant une réactivité moins grande que l'iodure de méthyle) On neutralise alors par quelques cm³ d'acide chlorhydrique avant d'effectuer les traitements habituels.

Une opération portant sur 170 g. (1 mol.) d'allylacétylacétate d'éthyle, nous a permis d'obtenir 165 g. d'éthylallylacétylacétate distillant sous 12 mm. entre 95 et 102° (palier à 99-101°). Le rendement est de 83%.

Cet ester a déjà été préparé par COPE (61) et LAGIER. Ses constantes sont connues.

2°/-Préparation de l'éthylallylacétone

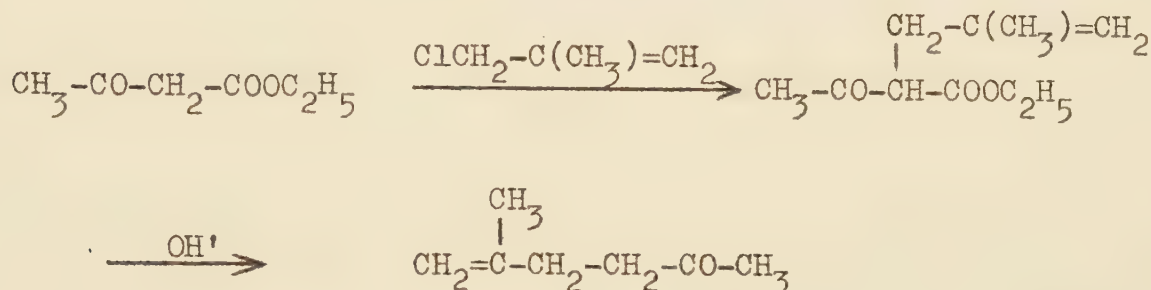
Nous avons appliqué la méthode de LAGIER: chauffage de l'ester pendant 12 heures avec une solution de soude à 7,5% en présence de gardinol. Le temps de chauffage est ici plus long que pour la coupure du méthylallylacétylacétate d'éthyle, qui était terminée au bout de 8 heures.

Une opération portant sur 323 g. d'ester nous a donné 126 g. d'éthylallylacétone distillant sous pression ordinaire entre 148-154° Le rendement atteint 61%.

Cette cétone a déjà été préparée par COPE, puis par LAGIER.

D/ PREPARATION DE LA METHYL-5 HEXENE-5 ONE-2 (METHALLYLACETONE)

Cette cétone a été préparée par coupure cétonique du méthallyl-acétylacétate d'éthyle, obtenu par condensation du chlorure de méthallyle sur l'acétylacétate d'éthyle:



I°/-Préparation du méthallylacétylacétate d'éthyle

Les travaux portant sur cet ester sont récents. La condensation du chlorure de méthallyle sur l'acétylacétate d'éthyle a été faite suivant deux méthodes:

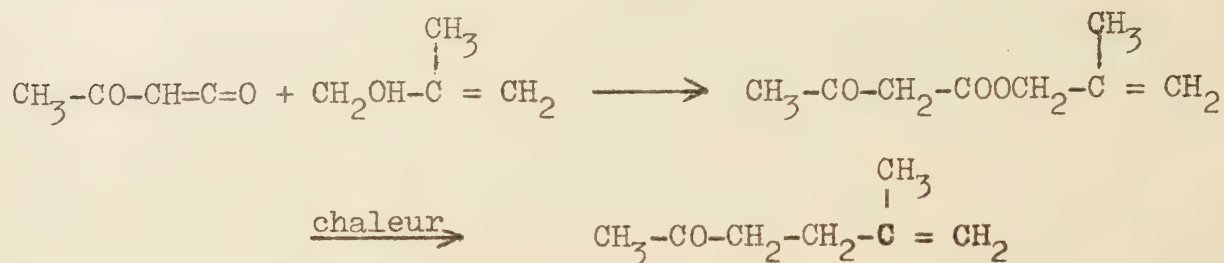
- la méthode classique: condensation en présence d'éthylate (62)(63) ou de méthylate (64) de sodium.
- la méthode de WEISZMANN(65)(66), qui utilise comme catalyseur un complexe potasse-acétal, obtenu en chauffant la potasse dans l'acétal à 150°; puis par refroidissement le complexe précipite alors sous forme solide. Cet auteur revendique pour cette condensation un rendement de 100%.

Nous avons opéré suivant la méthode classique, utilisée plus haut pour la préparation de l'allylacétylacétate d'éthyle. En engageant une molécule d'acétylacétate d'éthyle, on a obtenu 128 g. de méthallylacétylacétate d'éthyle qui distille sous 13mm. entre 95 et 102° (palier à 97-98°). Le rendement est de 70%.

2°/-Préparation de la méthallylacétone

A côté du procédé classique de préparation à partir de l'ester précédent(62)(63)(64)(67), on trouve une méthode originale d'obtention de cette cétone dans les travaux de KIMEL et COPE(67). Par action du dicétène sur l'alcool méthallylique en présence de traces de méthallylate de sodium, ces auteurs obtiennent l'acétylacétate de méthallyle

qui, sous l'action de la chaleur, subit un réarrangement moléculaire avec perte de CO_2 pour donner la méthallylacétone:

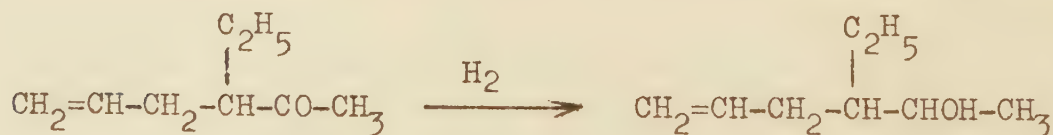


La condensation se fait avec un rendement de 85%; le rendement de transformation de l'ester en cétone ne dépasse pas 26%. La réaction a été refaite (68). Un brevet signale la formation de la méthallylacétone à partir du cétène (69).

Nous avons comme pour l'allylacétone utilisé la soude à 15% comme agent de coupure. On chauffe à l'ébullition 126 g. de méthallylacétylacétate d'éthyle et 600 cm³ de la solution de soude. Il distille en tête, entre 83 et 90°, le ternaire eau-alcool-méthallylacétone puis le mélange hétérogène eau-méthallylacétone. On opère ensuite comme pour l'allylacétone. Après séchage sur carbonate de potassium, le produit est distillé sous pression ordinaire. On recueille 53 g. de méthallylacétone entre 147 et 150°, soit un rendement de 69%. Les constantes de cette cétone sont connues.

E/ PREPARATION DE L'ETHYL-3 HEXENE-5 ONE-2

Nous avons préparé cet alcool par réduction de l'éthylallylacétone:



La réduction a été faite de deux manières: par le sodium et l'alcool et par le sodium et l'eau.

I°/-Réduction par le sodium et l'alcool

A une solution de 50 g. d'éthylallylacétone dans 420 cm³ d'alcool absolu, on additionne par petites fractions 42 g. de sodium

pendant 3 heures. L'alcool est ensuite évaporé sous léger vide. On ajoute de l'eau au contenu du ballon qui s'est pris en masse. La solution est neutralisée par l'acide chlorhydrique. Après décantation et extraction des eaux mères à l'éther, la solution étherée est séchée sur carbonate de potassium.

A la distillation sous pression ordinaire, on recueille 35 g. d'alcool éthylénique entre 161 et 166° (palier à 165°). Le résidu est pratiquement nul. Rendement : 69 %.

2°/-Réduction par le sodium et l'eau

On introduit dans un ballon une solution de 110 g. de bicarbonate de sodium dans 400 cm³ d'eau, puis 75 g. d'éthylallylacétone dans 150 cm³ d'éther. On ajoute alors 28 g. de sodium par petites fractions. Après une nuit de repos, la couche étherée est décantée et séchée sur carbonate de potassium.

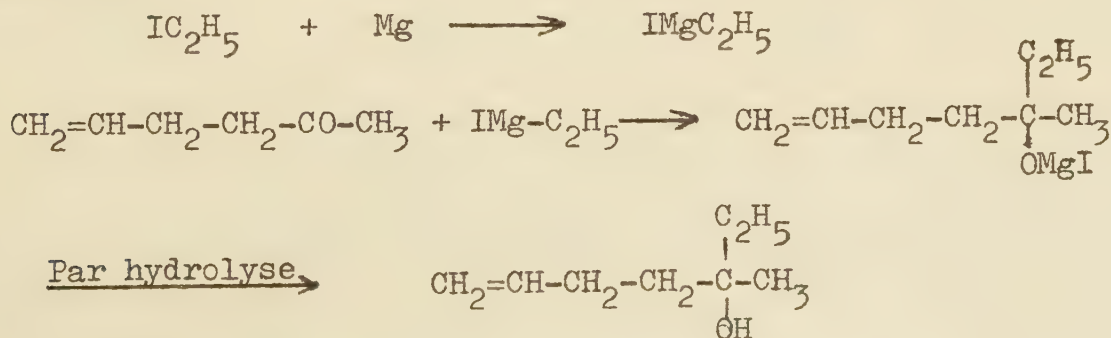
A la distillation sous pression ordinaire, on recueille entre 160 et 169°, 57 g. d'alcool éthylénique. Le résidu est important (il se produit une duplication de la molécule); aussi le produit doit être redistillé. Le rendement en éthyl-3 hexène-5 one-2 est de 76% à la première distillation.

Cet alcool avait déjà été préparé par COLONGE et LAGIER(54)(56) qui ont donné ses constantes.

F/ PREPARATION DU METHYL-3 HEPTENE-6 OL-3

Cet alcool a déjà été préparé par SAND et SINGER(70) par action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'allylacétone. Aucun rendement ni constantes physiques ne sont donnés.

Nous avons repris cette méthode en utilisant l'iodure d'éthyl-magnésium:



On additionne goutte à goutte 53 g. (10% en excès) d'iodure d'éthyle à 7,8 g. (5% en excès) de magnésium dans 150 cm³ d'éther. Après la fin de l'addition, on chauffe une demi-heure à reflux pour achever la réaction; puis on ajoute lentement l'allylacétone dans la solution du composé organomagnésien refroidi par un bain d'eau. L'échauffement est faible.

Après une nuit de repos la solution est coulée dans un mélange glace-acide sulfurique. La couche étherée est décantée, la couche aqueuse extraite à l'éther. Les solutions étherées sont lavées à l'hyposulfite, afin d'éliminer l'iode qui provoquerait la déshydratation de l'alcool tertiaire à la distillation.

Sous une pression de 20 mm., on distille 30 g. d'alcool éthylénique entre 67 et 68°, soit un rendement de 77%.

Méthyl-3 heptène-6 ol-3

E₂₀ : 67-68°

d₂₀²⁰ : 0,8529 d'où d₄²⁰ : 0,8514

n_D¹⁹ : 1,4420 d'où n_D²⁰ : 1,4416

R.M. calculée : 40,20 ; observée : 39,74

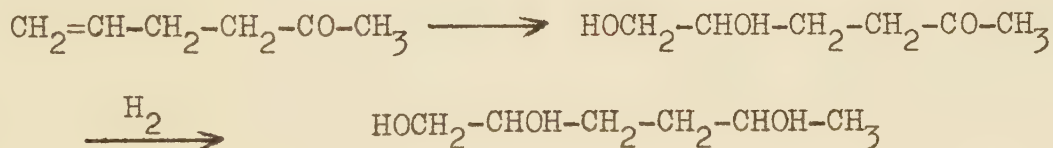
CHAPITRE DEUXIEME

.....

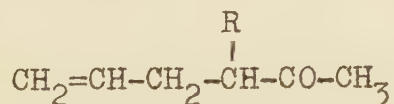
TRANSFORMATION DES CETONES ET ALCOOLS α -ETHYLENIQUESEN TRIOLS 1-2-5

PARTIE THEORIQUE

Nous avons tenté la transformation de plusieurs cétones éthyléniques en triols 1-2-5. Les essais ont porté tout d'abord sur la cétone la plus simple, l'hexène-5 one-2 ou allylacétone, puis sur des cétones substituées, la méthyl-5 hexène-5 one-2 ou méthallylacétone, la méthyl-3 hexène-5 one-2 ou méthylallylacétone, et l'éthyl-3 hexène-5 one-2 ou éthylallylacétone. Pour l'allylacétone, par exemple, on aura les réactions:



Devant l'échec de nos essais de transformation des cétones substituées en α de la fonction cétone, du type :



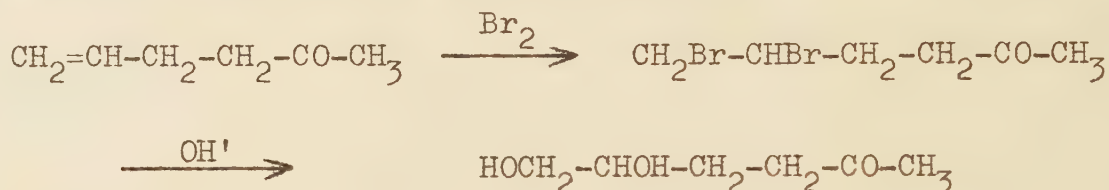
nous avons alors tenté d'appliquer notre méthode de transformation aux alcools dérivés de ces composés par réduction de la fonction cétone.

Nous avons enfin effectué le même essai avec un autre alcool α -éthylénique, le méthyl-3 heptène-6 ol-3.

Dans tous les cas cette transformation s'est révélée délicate, soit que la méthode mise en oeuvre ne convienne pas à nos composés, soit que l'on se heurte à des difficultés provenant de la configuration même de la molécule.

CHOIX D'UNE METHODE DE TRANSFORMATION

Nous avons tout d'abord essayé de bromer l'allylacétone par saturation de la double liaison; on doit obtenir un dérivé dibromé qui, par saponification, donnera le cétdiol correspondant:

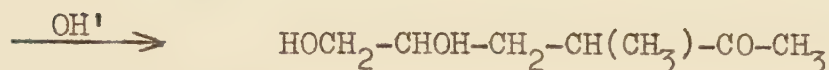
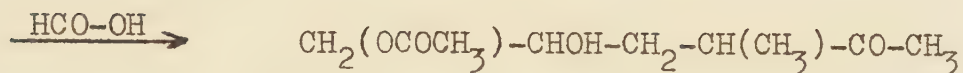
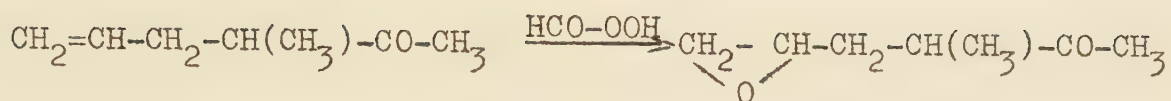


La bromuration a été faite à froid (dans un mélange glace-sel), pour éviter une éventuelle réaction de substitution en α de la fonction cétone. La réaction est rapide: le mélange se décolore instantanément au fur et à mesure de l'addition du brome. Mais le produit obtenu n'est pas stable et se débromhydrate spontanément, en donnant probablement une bromhydrine éthylénique. Nous avons abandonné nos essais dans ce domaine.

L'oxydation par l'acide performique, préconisé pour les transformations des doubles liaisons en glycols, a été également tentée sur la méthylallylacétone. L'acide performique est préparé au sein même du milieu par action de l'eau oxygénée à 30% sur l'acide formique:



Le peracide doit théoriquement agir sur le composé éthylénique en formant un époxyde qui, instable en milieu acide, se coupe pour donner un monoester formique. La saponification de cet ester par chauffage avec une solution de soude donnera le cétdiol attendu:



Le mélange des réactifs, méthylallylacétone, eau oxygénée et acide formique en excès (qui sert également de solvant) est mis à réagir pendant une vingtaine d'heures à une température d'environ 20°. Le refroidissement est nécessaire au début pour éviter un échauffement trop considérable. La marche de la réaction est suivie en dosant le pouvoir oxydant de 1 cm³ du milieu réactionnel par l'iode et le thiosulfate. Après élimination de l'acide formique sous léger vide, le résidu est traité par une solution de soude à l'ébullition. Mais le produit s'est très fortement coloré et il nous a été impossible de trouver trace de cétodiol dans le résidu goudronneux.

Cette méthode d'oxydation est donc trop brutale pour pouvoir être appliquée à nos cétones α -éthyléniques. Comme nous l'avons d'ailleurs signalé plus haut, les essais n'ont porté dans ce domaine que sur des molécules beaucoup plus lourdes: oléfines à partir de C₈ et acides éthyléniques à longue chaîne.

Nous avons enfin utilisé l'acide hypochloreux. Les résultats obtenus ont été beaucoup plus encourageants.

EMPLOI DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX

La fixation d'une molécule d'acide hypochloreux sur les doubles liaisons, permet d'obtenir des chlorhydrines d' α glycols:



L'atome de chlore se fixe de préférence sur l'atome de carbone le moins substitué; si les deux atomes de carbone sont également substitués, le chlore se place de préférence sur celui qui est le plus près de l'extrémité de la chaîne.

Les chlorhydrines s'hydrolysent facilement par action d'un

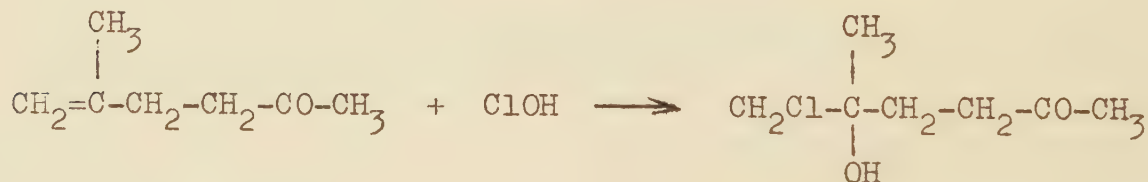
agent alcalin, en glycols. La principale difficulté réside dans la préparation de l'acide hypochloreux. On trouve dans la thèse de CUMET (72) un résumé des procédés de préparation de cet acide: hydrolyse du chlore, hydrolyse des amides N-chlorées, action des acides sur les hypochlorites et notamment de l'acide borique. C'est à ce dernier groupe de procédés que se rattache la méthode préconisée par COLONGE et CUMET(71) pour la préparation des chlorhydrines à partir des cétones α -éthyléniques. L'acide utilisé est le phosphate monosodique ou monopotassique. En effet la constante de dissociation de l'acide hypochloreux est plus faible que celle de la deuxième acidité de l'acide phosphorique; on a donc la réaction:



En fin de réaction, le pH du milieu est très légèrement acide; on peut ainsi travailler sur des méthylcétones (c'est précisément notre cas), qui sont coupées par les hypochlorites alcalins.

ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR L'ALLYLACETONE ET LA METHALLYLACETONE

Nous avons étudié l'action de l'acide hypochloreux sur l'allyl-acétone et la méthallylacétone :

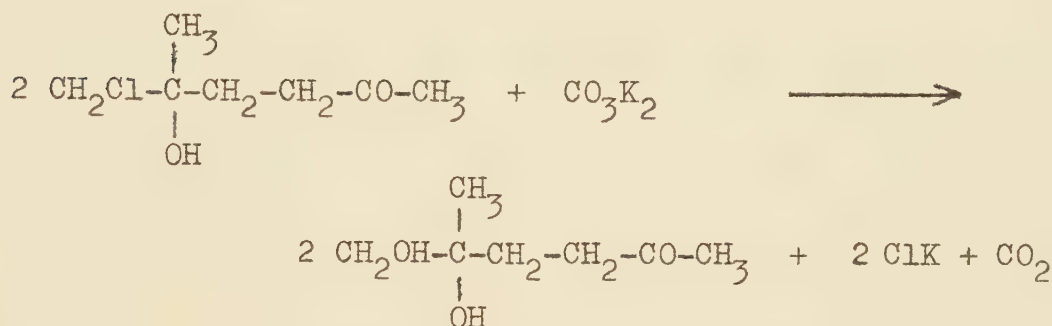
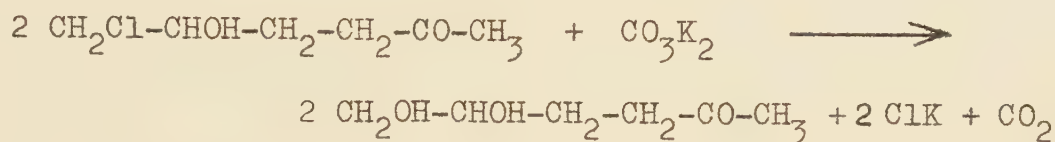


La chlorhydrine de l'allylacétone est distillable sous vide. Elle avait déjà été préparée par KABLUKOW(73), puis par HIBBERT et TIMM(74) qui utilisaient une solution d'acide hypochloreux préparée par action de l'acide borique sur les hypochlorites. POJARLIEFF(75) l'a obtenue par une méthode toute différente.

La chlorhydrine de la méthallylacétone n'est pas distillable; elle n'avait pas été préparée.

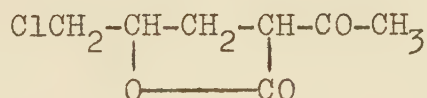
Ces chlorhydrines sont ensuite saponifiées par chauffage avec

une solution aqueuse de carbonate de potassium. La saponification, dans ces conditions, est terminée après deux heures d'ébullition. On obtient les cétdiols correspondants :



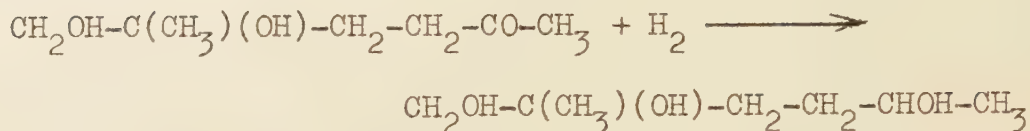
Remarquons que KABLUKOW, puis HIBBERT et TIMM ont également soumis à l'action d'une solution alcaline la chlorhydrine de l'allyl-acétone. Ils ont obtenu non pas le cétdiol, mais un composé ayant perdu une molécule d'eau, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, qui bout à une température beaucoup plus basse. Ce traitement a été fait dans des conditions plus rigoureuses: chauffage pendant plusieurs semaines avec du carbonate de baryum ou pendant 26 heures avec une solution à 5% de carbonate de potassium. Ceci explique probablement la différence des résultats.

Si la méthyl-2 hexanediol-1-2 one-5 n'a pas été signalée dans la littérature jusqu'à maintenant, par contre l'hexanediol-1-2 one-5 (dérivée de l'allylacétone) a déjà été préparée par plusieurs auteurs. Les premiers TRAUBE et LEHMANN(5) l'ont obtenue en décomposant par une solution alcaline la δ -chloro α -acéto γ -valérolactone:

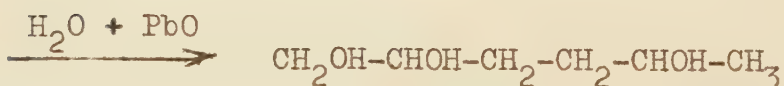
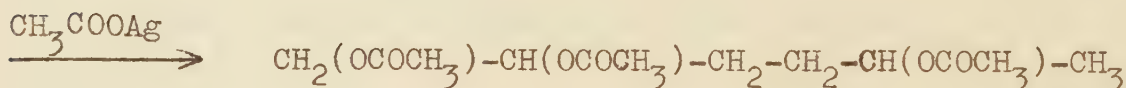
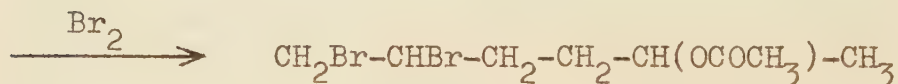
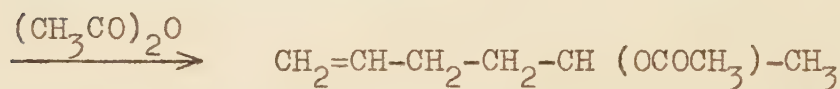
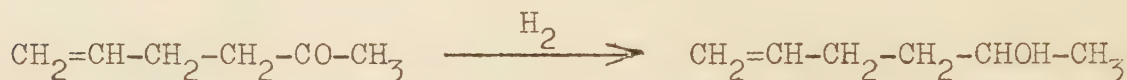


Cette méthode a été reprise par d'autres auteurs avec quelques variantes (74) (76) (77).

Les glycols cétoniques sont hydrogénés catalytiquement en triols correspondants :



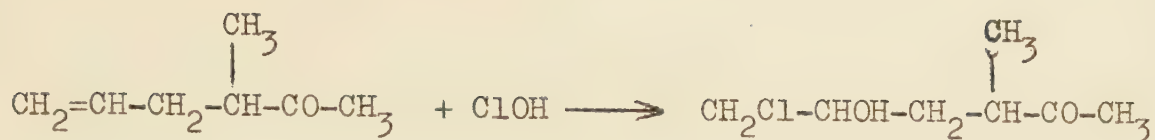
Le méthyl-2 hexanetriol-1-2-5 était inconnu. L'hexanetriol-1-2-5 a déjà été préparé. MARKOWNIKOW et KABLUKOW(4) l'ont obtenu dès 1881 à partir de l'allylacétone par une voie toute différente et assez laborieuse. Nous schématiserons de la façon suivante:



TRAUBE et LEHMANN (ref.cit.) l'ont préparé à partir de l'hexane diol-1-2 one-5 par réduction à l'aide de l'amalgame de sodium. Enfin deux auteurs américains(78) le signalent dans des produits d'hydrogénation des sucres.

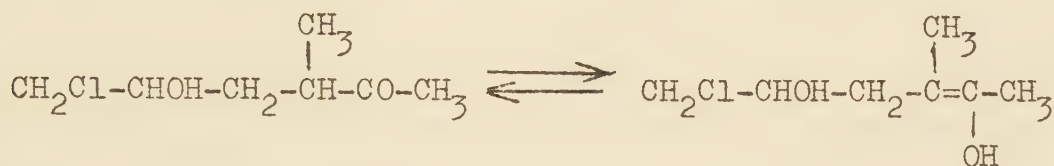
ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LA METHYLALLYLACETONE ET L'ETHYLALLYLACETONE.

Nous n'avons pas pu, en appliquant la méthode précédente, obtenir les triols correspondants à partir de ces deux cétones éthyléniques. L'addition de l'acide hypochloreux sur la méthylallylacétone doit conduire à la chlorhydrine :



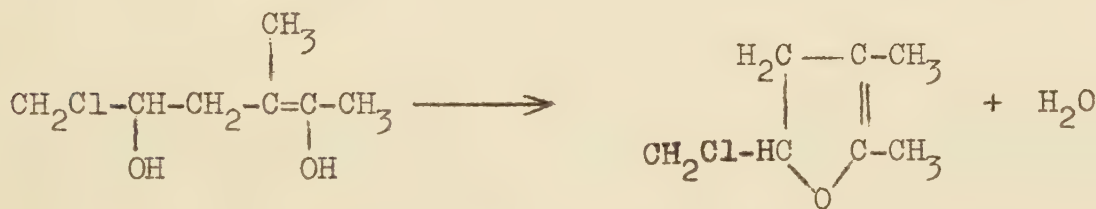
Cette chlorhydrine subit une cyclisation spontanée au cours de la réaction pour donner toute une série de produits, et principalement du diméthyl-4-5 chlorométhyl-2 dihydro-2-3 furane avec un rendement de 45%. Cette cyclisation s'explique facilement pour deux raisons:

1°/ La fonction cétone a tendance à fonctionner surtout sous sa forme énolique, du fait de la présence du groupement méthyle en α :



2°/ Le groupement méthyle fait de plus plier la chaîne, formant un cycle en puissance et favorisant ainsi la cyclisation. Il est d'ailleurs remarquable de constater que les composés furaniques substitués en 3 et 4 présentent une plus grande stabilité et résistance à l'ouverture que les mêmes composés non substitués.

Dès lors la chlorhydrine possède une forte tendance à la cyclisation par perte d'une molécule d'eau entre le groupement OH alcoolique et le groupement OH énolique:



Le dihydrofurane chlorométhylé n'est pas très stable et subit une décomposition appréciable à la distillation sous 13 mm. A côté de ce composé nous avons obtenu d'autres produits cycliques mais en trop petite quantité pour pouvoir être isolés. En effet il est fort probable que l'addition d'acide hypochloreux ne se fait pas uniquement dans le sens prévu par les règles de fixation de l'atome de chlore et du groupement OH, que nous avons citées plus haut. On obtient un mélange de deux chlorhydrines isomères:

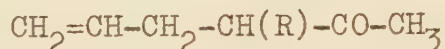


De plus, au cours de la distillation, nous avons constaté un

important dégagement d'acide chlorhydrique, donc possibilité de cyclisation par déchlorhydratation. En conclusion, la cyclisation peut se faire par départ soit d'une molécule d'eau, soit d'une molécule d'acide chlorhydrique de l'une ou de l'autre des deux chlorhydrines isomères.

ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LES ALCOOLS α -ETHYLENIQUES.

Nous avons substitué aux cétones α -éthyléniques du type:

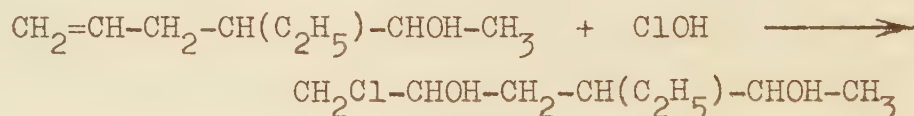


les alcools secondaires correspondants du type:

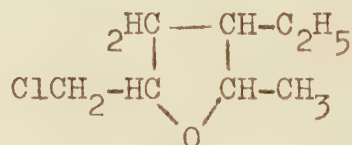


En effet il était possible que le groupement OH alcoolique manifeste une tendance moindre à la déshydratation.

Sur l'éthyl-3 hexène-5 ol-2, l'acide hypochloreux se fixe pour donner la chlorhydrine correspondante :

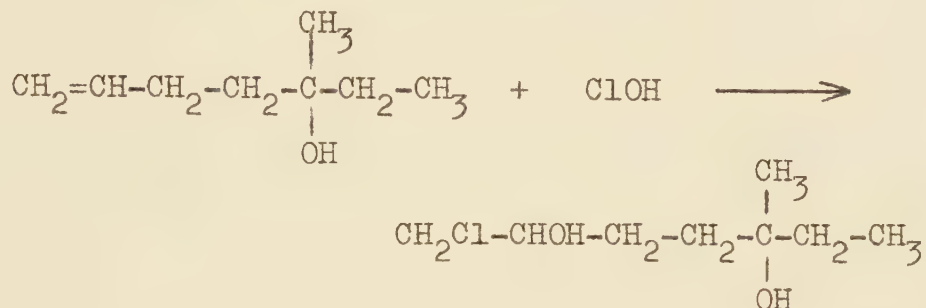


A la distillation on n'obtient aucun palier et les produits qui distillent subissent une forte décomposition. Aussi nous avons, dans une autre opération, traité le produit brut par une solution de carbonate de potassium à l'ébullition. Nous avons constaté que la totalité du produit s'était cyclisée pour donner toute une série de composés parmi lesquels le méthyl-2 éthyl-3 chlorométhyl-5 tétrahydrofurane :



Ainsi ce composé n'a pas été saponifié dans les conditions où nous avons opéré. Cette faible mobilité de l'atome de chlore dans les composés de ce type avait déjà été signalée par LAGIER(ref.cit.) pour le chlorométhyl-2 tert.butyl-5 tétrahydrofurane.

Nous avons également étudié l'action de l'acide hypochloreux sur le méthyl-3 heptène-6 ol-3. On a la réaction :



Après traitement par une solution de carbonate de potassium à l'ébullition, on constate à la distillation qu'il y a eu cyclisation mais sans qu'il soit possible dans ce cas de caractériser une fraction principale. Il semble cependant que la cyclisation n'ait pas eu lieu spontanément, comme dans les cas précédents, mais au cours du chauffage avec la solution alcaline.

PARTIE EXPERIMENTALE

A/- TRANSFORMATION DE L'ALLYLACETONE EN HEXANETRIOL-1-2-5

I°/- Action de l'acide hypochloreux sur l'allylacétone

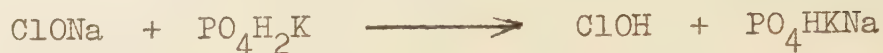
L'acide hypochloreux s'additionne sur la double liaison de l'hexène-1 one-5 pour donner la chlorhydrine correspondante :



Il est probable qu'à côté de la chloro-1 hexanol-2 one-5, il se forme également une petite quantité de chloro-2 hexanol-1 one-5:



L'acide hypochloreux est obtenu par action du phosphate monopotassique sur de l'extrait de Javel:



On utilise le phosphate monopotassique préférentiellement au phosphate monosodique. En effet la forme commerciale du sel de sodium est un phosphate cristallisé qui contient une quantité d'eau assez variable (il existe plusieurs hydrates), tandis que le sel de potassium est pratiquement anhydre.

Dans un ballon muni d'un agitateur rotatif, d'une gaine thermométrique et d'une boule à brome, on introduit une solution de 110 g. de phosphate monopotassique dans 250 cm³ d'eau et 67 g. d'allylacéto-ne. Le ballon est refroidi par un mélange glace-sel. Quand la température du milieu réactionnel est descendue vers 0°, on ajoute goutte à goutte 338 cm³ (5% en excès) d'un extrait de Javel à 45° chlorométrique (2,02 mol./litre). L'addition, qui dure 2 heures, est faite suffisamment lentement pour que la température n'excède pas 5°. Quand toute la solution d'hypochlorite a été ajoutée, on maintient l'agitation pendant quelques instants encore, puis on détruit l'excès d'oxydant par addition ménagée de bisulfite de sodium.

Le mélange réactionnel est alors essoré à fond sur buchner; la chlorhydrine insoluble, légèrement plus dense que la solution aqueuse, est extraite à l'éther. Le précipité de phosphate dibasique doit être lavé plusieurs fois à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et séchées sur carbonate de potassium.

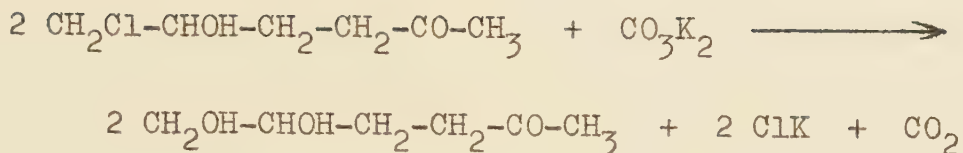
Sous 13 mm., on distille 58,5 g. de chlorhydrine entre 88 et 91°, soit un rendement de 57%. La chlorhydrine obtenue est un liquide sirupeux, qui se colore très rapidement d'abord en rose puis en brun. Elle se décompose beaucoup plus lentement si on a la précaution de la conserver à basse température. Elle ne cristallise pas à -10°.

Le dosage du chlore par chauffage à reflux avec de la potasse alcoolique et titrage en retour par l'acide chlorhydrique donne un résultat légèrement faible.



2°/-Saponification de la chlorhydrine

Par ébullition avec une solution de carbonate de potassium à 10%, la chlorhydrine est saponifiée en cétodiol correspondant :



58,5 g. de chloro-1 hexanol-2 one-5 sont chauffés avec une solution de 30 g. de carbonate de potassium (10% en excès) dans 300 cm³ d'eau. La marche de la réaction est suivie en dosant l'alcalinité du milieu par l'acide chlorhydrique N/10 en présence d'hélianthine. On n'obtient rapidement qu'une couche. La réaction est pratiquement terminée après 2 heures d'ébullition.

On neutralise alors très exactement, chasse l'eau sous vide. Le résidu est extrait à l'alcool. La solution alcoolique est fractionnée sous vide. Sous 6 mm., on recueille 23 g. d'hexanediol-1-2 one-5 entre 152 et 153°. Le rendement est de 45%.

Diester paranitrobenzoïque

Nous avons préparé le diester paranitrobenzoïque de ce cétdiol par le procédé habituel: action du chlorure de paranitrobenzoyle en présence de pyridine. Après trois recristallisations dans l'alcool méthylique, l'ester de couleur jaune orangé (c'est le paranitrobenzoate le plus coloré que nous ayons obtenu), fond à 122°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_2$	C%	{ calculé : 55,81	H%	{ calculé : 4,22
		{ trouvé : 55,82		{ trouvé : 4,39
	N%	{ calculé : 6,51		
		{ trouvé : 6,48		

Nous n'avons pu préparer une semi-carbazone caractéristique, car les deux fonctions alcool restantes confèrent au produit une certaine hygroscopicité. Par contre la semicarbazone du diacétate a déjà été préparée (76): elle fond à 112°.

3°/-Hydrogénation du cétdiol

Par hydrogénation de l'hexanediol-1-2 one-5, on passe au triol; la solution aqueuse de 22 g. de cétdiol est hydrogénée catalytiquement en présence de nickel Raney (10 g.). Durée de l'opération : 4 heures.

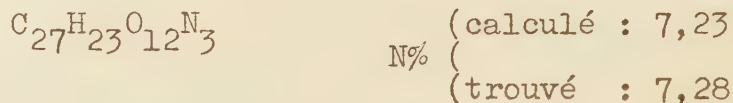
Volume d'hydrogène théorique: 3,7 litres; absorbé: 3,5 litres

Après filtration du catalyseur et élimination de l'eau sous vide, on distille sous 3 mm. On recueille 15 g. de triol entre 149 et 150°. La fraction de tête, également très visqueuse, contient certainement du triol. Le rendement en produit pur est donc de 70%.

L'hexanetriol est, comme tous les autres triols de ce type que nous avons préparés, un liquide très visqueux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu dans l'éther.

Triester paranitrobenzoïque

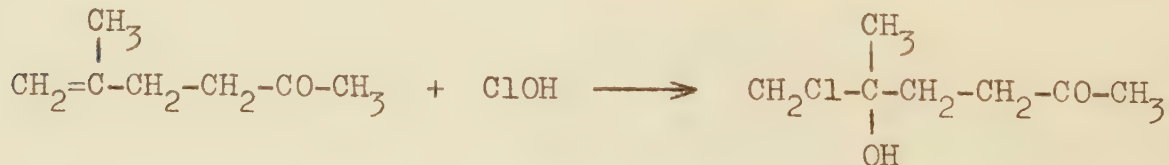
Préparé de la façon habituelle en engageant trois molécules de chlorure de paranitrobenzoyle par molécule de triol. On obtient un composé cristallisé blanc-jaunâtre qui, après 3 recristallisations dans le benzène fond à 150°.



B/- TRANSFORMATION DE LA METHALLYLACETONE EN METHYL-2 HEXANETIOL-1-2-5

I°/- Action de l'acide hypochloreux sur la méthallylacétone

L'acide hypochloreux s'additionne sur la méthyl-2 hexène-1 one-5 en donnant la chlorhydrine correspondante :

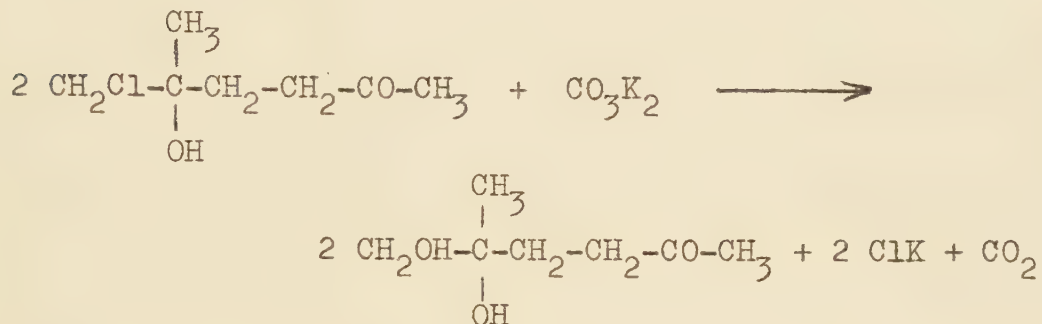


L'opération est menée comme nous l'avons décrit plus haut pour l'allylacétone. On additionne 350 cm³ d'extrait de Javel à 33,6° chlorométrique (1,52 mol./litre) à un mélange de 56 g. (0,5 mol.) de méthallylacétone, 89 g. de phosphate monopotassique (30% en excès) et 250 cm³ d'eau.

La solution étherée est évaporée et le résidu traité directement. En effet, la chlorhydrine se décompose par distillation.

2°/-Saponification de la chlorhydrine

La saponification s'effectue dans les mêmes conditions que celle de l'allylacétone:



Le résidu de l'opération précédente est chauffé pendant deux heures avec une solution de 44 g. de carbonate de potassium (25% en excès) dans 400 cm³ d'eau. Après neutralisation, élimination de l'eau sous vide, extraction du résidu à l'alcool, la solution alcoolique est fractionnée sous 4 mm. On recueille 38 g. de méthyl-2 hexane-diol-1-2 one-5 entre 110 et 112°.

Le cétodiol cristallise; les cristaux sont hygroscopiques d'où un point de fusion peu net. Après une recristallisation dans le benzène, le produit fond à 135-140°.

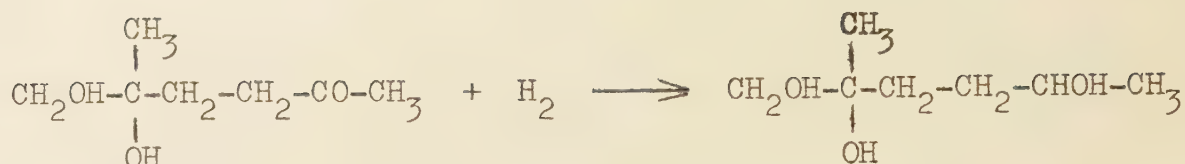
L'analyse effectuée sur un échantillon séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique donne des résultats très corrects:

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$	C%	(calculé : 57,51	H%	(calculé : 9,65
		(trouvé : 57,50		(trouvé : 9,33

Il nous a été impossible de faire un dérivé cristallisé.

3°/-Hydrogénation du cétodiol

Par hydrogénation on obtient le méthyl-2 hexanetriol-1-2-5 :



36 g. de cétiol sont hydrogénés en présence de 10 g. de nickel Raney. L'opération dure 4 heures.

Volume d'hydrogène théorique: 5,5 l. ; absorbé: 5 l.

Sous une pression de 3 mm., on distille 28 g. de triol entre 144 et 145°. Le rendement en produit pur est de 78%.

Le méthyl-2 hexanetriol-1-2-5 n'a pas cristallisé. Il possède les mêmes caractéristiques physiques que tous les triols de ce type, que nous avons préparés.

C/ ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LA METHYLALLYLACETONE

L'acide hypochloreux s'additionne sur la méthylallylacétone pour donner intermédiairement la chlorhydrine:



Cette chlorhydrine subit une cyclisation spontanée:



Au mélange de 59 g. de méthylallylacétone, 95 g. de phosphate monopotassique (30% en excès) et 300 cm³ d'eau, on ajoute 315 cm³ d'extrait de Javel à 40,8° chlorométrique (1,82 mol./litre). Après la fin de l'addition, on constate que le produit possède une forte odeur furanique.

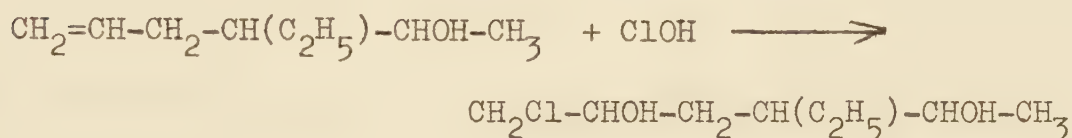
A la distillation sous 13 mm., on recueille 35 g. de diméthyl-4-5 chlorométhyl-2 dihydro-2-3 furane, qui distille à 61°. La tempé-

rature s'élève ensuite lentement sans qu'il nous ait été possible de mettre en évidence un palier de distillation. Le rendement en composé furanique est de 45%.

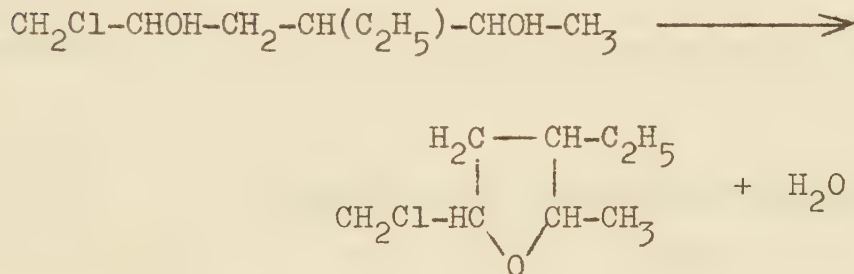
Nous n'avons pas pris les constantes physiques de ce dihydrofurane chlorométhylé, que nous n'avons pas pu obtenir suffisamment pur à cause de la décomposition appréciable qu'il subit à la distillation.

D/ ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR L'ETHYL-3 HEXENE-5 OL-2

On a la réaction:



Cette chlorhydrine subit une cyclisation pour donner notamment:



On ajoute 300 cm³ d'extrait de Javel à 32° chlorométrique (1,43 mol./litre) à un mélange de 51 g. d'éthyl-3 hexène-5 one-2, 70 g. de phosphate monopotassique et 150 cm³ d'eau. Après les traitements habituels, le résidu après évaporation de l'éther est chauffé à l'ébullition avec une solution de 34 g. de carbonate de potassium dans 300 cm³ d'eau. La diminution de l'alcalinité est dosée d'heure en heure. Après 4 heures de chauffage, la réaction est terminée.

La couche supérieure est décantée (le milieu est resté hétérogène), et la couche aqueuse extraite à l'éther. On sèche sur carbonate de potassium. Après deux tours de distillation, on a recueilli sous 14 mm. les fractions suivantes:

- entre 74 et 77° : 11,5 g. avec un palier assez net vers 75-76°.
- entre 77 et 94° : 11 g. de distillat sans qu'il soit possible de mettre un palier en évidence.

- entre 94 et 97° : 11,5 g. d'un produit visqueux avec un palier à 95°.

La première fraction est redistillée et passe en palier à 85° sous 18 mm. Nous lui avons attribué la constitution du méthyl-2 éthyl-3 chlorométhyl-5 tétrahydrofurane. L'analyse donne des résultats relativement erronés : le pourcentage de chlore est trop faible, celui de carbone trop fort et celui d'hydrogène correct.

Le chlore est dosé par ébullition avec de la potasse butylique pendant 15 heures et titrage en retour par l'acide chlorhydrique.

$C_8H_{15}OCl$	Cl%	{ calculé : 21,8 trouvé : 19,1	
	C%	{ calculé : 59,06 trouvé : 60,28	H% { calculé : 9,29 trouvé : 9,52

Il nous a donc été impossible d'obtenir un produit pur par distillation. Nous avons cependant pris les constantes physiques de ce composé.

Méthyl-2 éthyl-3 chlorométhyl-5 tétrahydrofurane

$E_{18} : 85^\circ$

$d_{20}^{20} : 1,008$ d'où $d_4^{20} : 1,006$

$n_D^{23,5} : 1,4492$ d'où $n_D^{20} : 1,4508$

R.M. calculée : 42,73 ; observée : 43,42

La fraction supérieure a été redistillée. Le composé contient probablement une fonction alcool. Nos essais de préparation de dérivé cristallisé ont échoué ; avec le chlorure de paranitrobenzoyle, on obtient de l'acide paranitrobenzoïque, avec l'isocyanate de phényle

de la diphénylurée. L'analyse faite sur le produit liquide ne donne pas de résultats corrects. Aussi n'avons nous pas attribué de formule à ce composé.

T R O I S I E M E P A R T I E

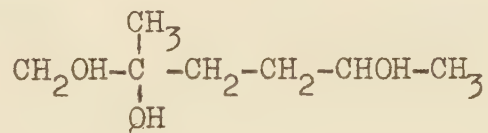
DESHYDRATATION DES TRIOLS I-2-5

PARTIE THEORIQUE

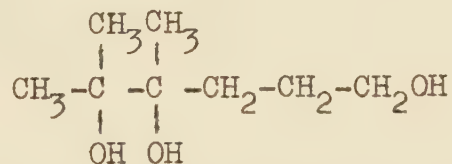
La déshydratation des triols 1-2-5, préparés jusqu'à maintenant, n'a pas été faite à notre connaissance. En effet si la cyclisation de certains composés de la série du pentanetriol-1-2-5 a été étudiée par PAUL(2), le triol lui-même n'a pas été déshydraté. Cet auteur a constaté que c'était le cycle furanique qui se formait de préférence. Signalons, pour être complet, que MARKOWNIKOW et KABLUKOW (4) ont traité l'hexanetriol 1-2-5 par l'acide iodhydrique et qu'ils ont obtenu un produit déshydraté sur lequel ils ne donnent aucune précision.

Nous avons déshydraté 3 triols :

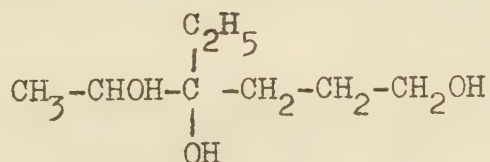
- le méthyl-2 hexanetriol-1-2-5



- le diméthyl-2-3 hexanetriol-2-3-6



- l'éthyl-3 hexanetriol-2-3-6



De par la position de leurs fonctions alcool, il semble que ces triols doivent se cycliser sous l'action des agents déshydratants

pour donner soit un composé pyranique, soit un composé furanique. Dans tous les cas étudiés nous avons obtenu non pas un seul, mais de nombreux produits de déshydratation. Si nous avons pu, avec plus ou moins de preuves, montrer la présence de composés furaniques, nous n'avons jamais mis en évidence la formation de cycles pyraniques.

CHOIX D'UN AGENT DE DESHYDRATATION .

Nous avons constaté, et leur formule le laissait prévoir, que ces triols se déshydrataient facilement. Il n'a donc été nullement indispensable de faire appel à des agents de déshydratation puissants. Les premiers essais ont été faits avec le diméthyl-2-3 hexanetriol-2-3-6. L'acide sulfurique à 30% que nous avons employé tout d'abord a été abandonné, car il provoque la formation de goudrons. Nous avons pu par la suite effectuer la déshydratation avec des solutions d'acides plus faibles et à des concentrations bien moindres. En effet une solution aqueuse à 10% d'acide oxalique nous a permis de déshydrater ce triol. Finalement nous avons utilisé les solutions aqueuses d'acide phosphorique à diverses concentrations suivant le triol engagé dans la réaction.

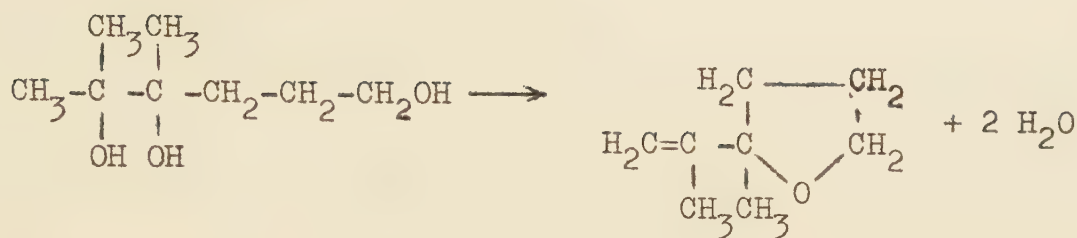
Le méthyl-2 hexanetriol-1-2-5 est, relativement, le plus difficile à déshydrater; nous avons employé une solution d'acide phosphorique à 30%. L'éthyl-3 hexanetriol-2-3-6 et le diméthyl-2-3 hexanetriol-2-3-6 ont été traités respectivement par de l'acide à 20% et à 10%.

Les nombreux essais que nous avons faits sur ce dernier triol ont montré que le choix, la concentration de l'acide et le temps de chauffage, n'influent que d'une manière négligeable sur les quantités respectives et la nature des produits de déshydratation obtenus.

DESHYDRATATION DU DIMETHYL-2-3 HEXANETRIOL-2-3-6 .

Traité par une solution d'acide phosphorique à 10%, le diméthyl-2-3 hexanetriol-2-3-6 se déshydrate pour donner 3 composés. Suivant les points d'ébullition croissants:

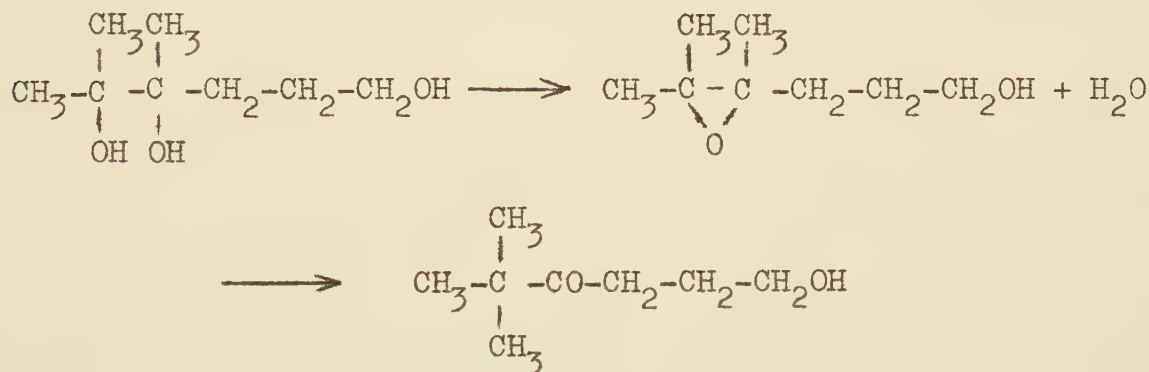
a) le méthyl-2 isopropényl-2 tétrahydrofurane, par départ d'une molécule d'eau entre la fonction alcool primaire et la fonction alcool tertiaire la plus rapprochée, puis d'une autre molécule d'eau entre la fonction alcool tertiaire restante et le groupement CH_3 voisin :



Cet hydrocarbure furanique est obtenu avec un rendement de 25%

b) un composé ayant perdu une molécule d'eau par rapport au triol initial; nous n'avons pas pu attribuer de formule développée à cette fraction, que nous avons obtenue avec un rendement de 21%.

c) la diméthyl-2-2 hexanol-6 one-3, par perte d'une molécule d'eau entre les deux fonctions alcool tertiaire, suivie d'une transposition du type pinacolique :



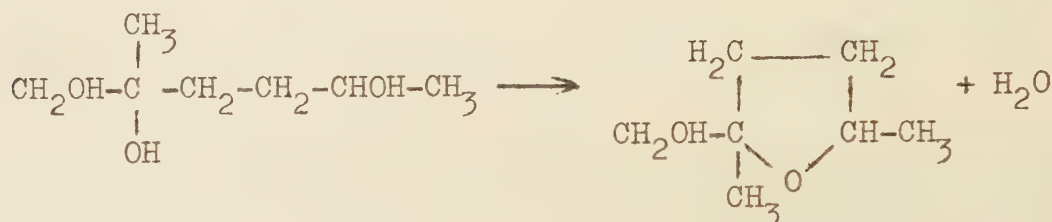
Le rendement est de 17%.

On a ainsi un rendement global de 63% en produits de déshydratation. Il est remarquable de constater qu'en faisant varier soit la concentration de l'acide, soit le temps de chauffage, nous avons toujours obtenu les mêmes produits et en proportion invariable. Ceci prouve que ces composés ont tous une structure différente et que l'un d'entre eux n'est pas un composé intermédiaire, qu'un traitement plus prolongé ou plus énergique pourrait déshydrater plus avant.

DESHYDRATATION DU METHYL-2 HEXANETRIOL-1-2-5.

Ce triol manifeste une plus grande résistance à la déshydratation. Nous avons dû augmenter la concentration de l'acide jusqu'à

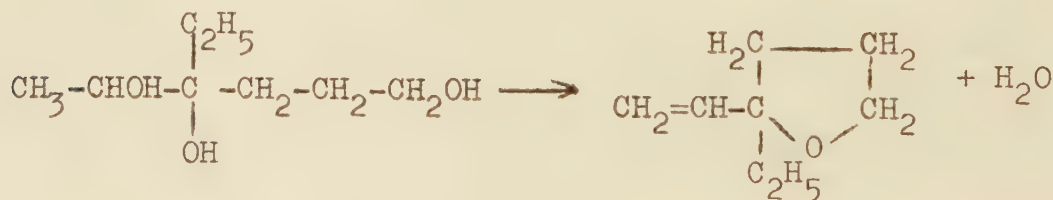
30% pour avoir une réaction suffisamment rapide. Parmi les nombreux produits obtenus, nous avons pu isoler, avec un rendement de 33%, une fraction alcoolique à laquelle nous avons attribué la formule du diméthyl-2-5 hydroxyméthyl-2 tétrahydrofurane. La déshydratation a donc lieu entre la fonction alcool secondaire et la fonction alcool tertiaire :



Les produits secondaires sont en quantité trop faible pour pouvoir être isolés. Nous insisterons simplement sur le fait qu'il n'y a pratiquement pas de fraction bouillant plus haut que cet alcool furanique.

DESHYDRATATION DE L'ETHYL-3 HEXANETRIOL-2-3-6 .

Déshydraté par une solution d'acide phosphorique à 20%, ce triol donne principalement un hydrocarbure furanique avec un rendement de 52%. Nous avons attribué à cet hydrocarbure une formule analogue à celle du méthyl-2 isopropényl-2 tétrahydrofurane, que nous avons obtenu dans la déshydratation du diméthyl-2-3 hexane-triol-2-3-6. Il y a départ d'une molécule d'eau entre la fonction alcool primaire et la fonction alcool tertiaire. La fonction alcool secondaire se déshydrate ensuite, pour donner le vinyl-2 éthyl-2 tétra-hydrofurane :



Les autres produits de déshydratation sont des composés de condensation supérieure que l'on recueille en quantité négligeable.

PARTIE EXPERIMENTALE

A/- DESHYDRATATION DU DIMETHYL-2-3 HEXANETRIOL-2-3-6

I°)-Action d'une solution d'acide phosphorique à 10% sur le triol.

On chauffe à l'ébullition 56 g. de triol avec 300 cm³ d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 10%. On entraîne à la vapeur d'eau les fractions les plus légères; l'eau est recyclée. Au bout de 3 heures on arrête le chauffage, lorsqu'il n'y a pratiquement plus de produit entraîné.

Le contenu du ballon s'est coloré et séparé en deux couches. On sature par le carbonate de potassium qui relargue encore une certaine quantité de produit. La couche supérieure est décantée, la couche aqueuse extraite à l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium.

La fraction entraînée à la vapeur d'eau, après séchage sur sulfate de sodium, est distillée sous pression ordinaire. On recueille entre 133° et 140°, 11 g. de fraction légère. Le résidu est alors réuni à la couche organique provenant de l'extraction de la solution aqueuse. Sous 13 mm., on recueille les fractions suivantes:

- entre 68° et 72° : 10,5 g. de fraction moyenne.
- entre 72° et 108° : 1,5 g. de fraction intermédiaire.
- entre 108° et 115° : 8,5 g. de fraction supérieure.

Le résidu est peu important.

2°)-Constitution des différentes fractions.

a/-Fraction légère

Redistillé sous pression ordinaire, ce produit bout à 134-135°. C'est un liquide très mobile, à forte odeur camphrée. Il constitue la majeure partie des produits entraînés à la vapeur d'eau.

L'analyse correspond à la formule brute $C_8H_{14}O$, ce qui prouve que le triol a perdu deux molécules d'eau.

$C_8H_{14}O$	C%	(calculé 76,14	H%	(calculé 11,18
		(trouvé 76,16		(trouvé 10,74

Essai à l'eau de brome: Dans un tube à essai, on introduit 1 cm³ d'eau de brome que l'on extrait par 1 cm³ de tétrachlorure de carbone. On ajoute deux gouttes de produit; le tétrachlorure est immédiatement décoloré. La présence d'une double liaison est donc certaine.

Ozonolyse. L'ozonolyse du produit, en provoquant la coupure de la molécule au niveau de la double liaison, doit nous permettre en caractérisant l'aldéhyde formée, de préciser la place qu'occupe la double liaison. Si elle se trouve en bout de chaîne, l'aldéhyde formée sera le formaldéhyde.

Cette ozonolyse est faite comme l'ont effectuée sur des composés analogues, PAUL et TCHELITCHEEF(79). On dissout 1 cm³ de produit dans 20 cm³ de tétrachlorure de carbone. On refroidit dans un mélange glace-sel et on fait passer un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à saturation. Le solvant est chassé sous vide et l'ozonide détruit en agitant le résidu pendant 30 minutes avec 100 cm³ d'eau, 2 g. de poudre de zinc et 1 cm³ d'une solution de nitrate d'argent N/10. On filtre, distille quelques cm³, et recherche le formol dans le distillat. Nous avons utilisé trois tests caractéristiques du formol: réactif de Gross-Bohle, test de Tollens, essai au résorcinol.

Le réactif de Gross-Bohle est préparé de la manière suivante: dans 1000 cm³ d'eau, additionnée de 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on dissout 1 g. de fuchsine et 25 g. de sulfite de sodium cristallisé. Après 48 heures de repos, on filtre la solution.

Pour faire l'essai, on introduit dans un tube 3 cm³ de réactif, 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et quelques gouttes de distillat. Il se développe au bout de 1/4 d'heure, une coloration violette qui augmente d'intensité pendant plusieurs heures.

Le test de Tollens (80) est très rapide. On chauffe 1 cm³ d'eau et 1 cm³ d'acide chlorhydrique jusqu'à l'ébullition; on ajoute quelques gouttes de distillat et une petite quantité de phloroglucine. Il se produit une coloration jaune, puis la solution se trouble et il précipite une résine jaune phloroglucine-formol.

L'essai au résorcinol (81) s'effectue de la manière suivante: on dissout un peu de résorcinol dans 2 cm³ de distillat. On fait couler le long de la paroi 2 cm³ d'acide sulfurique concentré. La présence de formol se traduit par la formation d'un anneau rouge à la surface de séparation des deux couches et d'un précipité blanc dans la couche supérieure, précipité qui vire lentement au violet.

Les trois tests étant positifs, la présence de formol est certaine et par là-même la position en bout de chaîne de la double liaison. Nous avons constaté la présence de formol dans le produit distillé depuis un certain temps: la coupure par oxydation s'effectue donc d'elle-même, lentement en présence d'air.

La structure furanique du produit est prouvée de ce fait, la cyclisation par perte d'eau, n'ayant pu se produire qu'entre les deux autres fonctions alcool.

Méthyl-2 isopropényl-2 tétrahydrofurane

E₇₆₀: 134-135°

d₂₀²⁰ : 0,8936 d'où d₄²⁰ : 0,8921

n_D^{19,5}: 1,4478 d'où n_D²⁰ : 1,4476

R.M. observée : 37,77 ; calculée : 38,12

b/-Fraction moyenne

Nous n'avons pas pu attribuer une structure à cette fraction; l'analyse correspond à la formule brute C₈H₁₆O₂:

C% { calculé : 66,63
 { trouvé : 67,36

H% { calculé : 11,18
 { trouvé : 11,10

Il y a donc eu perte d'une molécule d'eau seulement. L'essai à l'eau de brome étant négatif, le produit est saturé. Nous avons recueilli ensuite des résultats qui semblent contradictoires :

- un groupement OH a été mis en évidence par le spectre

infrarouge^(*) qui présente une bande très intense vers $3\ \mu$.

- le produit ne donne pas de paranitrobenzoate, ce qui suppose, que s'il subsiste une fonction alcool, elle sera nécessairement tertiaire. Cependant le produit passe inchangé par distillation sur un cristal d'iode: une fonction alcool tertiaire se serait certainement déshydratée dans ces conditions. Traité par l'anhydride phosphorique le produit donne des goudrons.

Nous avons cependant pris les constantes physiques de ce produit.

$$E_{13} : 70^{\circ}$$

$$E_{760} : 162^{\circ}$$

$$d_{20}^{20} : 0,9755$$

$$\text{d'où } d_4^{20} : 0,9738$$

$$n_D^{20} : 1,4504$$

c/-Fraction supérieure

Nous avons pu préparer un paranitrobenzoate par le procédé habituel: action du chlorure de paranitrobenzoyle sur l'alcool en présence de pyridine. Après deux recristallisations dans l'alcool méthylique et deux recristallisations dans l'éther de pétrole 60-70, l'ester qui se présente sous la forme d'aiguilles jaunes clair, fond à 65° . En attribuant à cette fraction la formule de la diméthyl-2-2 hexanol-6 one-3, l'ester doit avoir la formule brute $C_{15}H_{19}O_5N$. L'analyse est concordante :



$$C\% \left\{ \begin{array}{l} \text{calculé: } 61,42 \\ \text{trouvé : } 61,58 \end{array} \right.$$

$$H\% \left\{ \begin{array}{l} \text{calculé: } 6,53 \\ \text{trouvé : } 6,37 \end{array} \right.$$

$$N\% \left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : } 4,78 \\ \text{trouvé : } 4,90 \end{array} \right.$$

L'essai à l'eau de brome est négatif. Nous ne sommes pas parvenus à préparer un dérivé cristallisé de la fonction cétone. Ceci

* Spectre établi à l'Institut Français du Pétrole, par Messieurs L.ROBERT et J.FAVRE, auxquels nous adressons nos remerciements.

n'est pas surprenant car on sait qu'il est toujours difficile de préparer des dérivés cristallisés des cétones possédant un groupement tertibutyle en α .

Nous avons tenté d'effectuer une oxydation par le mélange sulfochromique. On doit obtenir par coupure l'acide pivalique. Mais nous avons été contraints d'opérer sur d'assez petites quantités et il ne nous a pas été possible de mettre cet acide en évidence dans les produits de coupure.

Cependant la constitution de cette fraction ne fait aucun doute si l'on considère que :

- l'analyse de l'ester paranitrobenzoïque montre que le produit dérive du triol par perte d'une molécule d'eau.

- l'obtention d'un monoester paranitrobenzoïque rend certaine la présence de la fonction alcool primaire, les fonctions alcool tertiaire ne réagissant pas dans ces conditions.

- le produit ne contient pas de double liaison

La formule de la diméthyl-2-2 hexanol-6 one-3 rend bien compte de toutes ces observations.

Diméthyl-2-2 hexanol-6 one-3

$$E_{13} : 113^{\circ}$$

$$d_{20}^{20} : 0,9627 \quad \text{d'où} \quad d_4^{20} : 0,9610$$

$$n_D^{19} : 1,4568 \quad \text{d'où} \quad n_D^{20} : 1,4564$$

$$\text{R.M. calculée: } 39,2 \quad ; \quad \text{observée} : 40,7 \quad .$$

L'écart entre les réfractions moléculaires calculée et observée prouve que les mesures ont été faites sur un produit impur. Il est en effet difficile de purifier par distillation de petite quantité de produit liquide.

B/- DESHYDRATATION DU METHYL-2 HEXANETRIOL-1-2-5

On chauffe pendant 5 heures à l'ébullition une solution de 24 g. de triol dans 200 cm³ d'acide phosphorique à 30%. Il est inutile d'entraîner à la vapeur d'eau, car il n'y a pratiquement pas de fraction légère. En fin d'opération on décante la couche supérieure qui s'est formée, et on extrait la couche aqueuse préalablement saturée par le carbonate de potassium.

Après séchage sur carbonate de potassium, la couche organique est distillée sous pression ordinaire. On recueille 5 g. de distillat entre 90° et 180°, puis il passe en palier 7 g. d'un produit relativement visqueux entre 180° et 185°.

L'analyse du produit redistillé correspond à la formule brute C₇H₁₄O₂ :

C%	(calculé : 64,57	H%	(calculé : 10,84
	(trouvé : 64,85		(trouvé : 10,75

Le triol a donc perdu une molécule d'eau. Nous n'avons pas pu préparer de dérivés cristallisés de la fonction alcool; nous avons d'ailleurs vu plus haut la difficulté que l'on avait pour préparer des esters paranitrobenzoïques ou des phényluréthanes des alcools de ce type.

Diméthyl-2-5 hydroxyméthyl-2 tétrahydrofurane

E₂₀ : 105°

d₂₀²⁰ : 0,9796 d'où d₄²⁰ : 0,9779

n_D^{18,5} : 1,4450 d'où n_D²⁰ : 1,4444

R.M. calculée : 35,49 ; observée : 35,29

C/-DESHYDRATATION DE L'ETHYL-3 HEXANETRIOL-2-3-6

On chauffe 30 g. de triol dissous dans 150 cm³ d'acide phosphorique à 20% tout en entraînant à la vapeur d'eau les produits de déshydratation formés. On arrête l'ébullition au bout de 5 heures lorsqu'il n'y a pratiquement plus d'entraînement.

On opère ensuite comme pour le diméthyl-3-3 hexanetriol-2-3-6. La solution aqueuse est extraite à l'éther après saturation par le carbonate de potassium; la solution étherée ne contient pratiquement que des goudrons.

La fraction intéressante est la partie entraînée à la vapeur d'eau, qui est séchée sur sulfate de sodium puis distillée sous pression ordinaire. On recueille entre 135° et 142°, 12 g. de produit.

L'analyse prouve que le triol a perdu une molécule d'eau.

$C_8H_{14}O$	C%	{ calculé : 76,14	H%	{ calculé : 11,18
		{ trouvé : 76,18		{ trouvé : 11,07

L'essai à l'eau de brome met très nettement en évidence la présence d'une double liaison. Nous avons comme précédemment voulu préciser la position de la double liaison par ozonolyse. Les tests, quoique positifs, ont été beaucoup moins nets que ceux que nous avons obtenus.

Vinyl-2 éthyl-2 tétrahydrofurane

$$E_{760} : 137^\circ$$

$$d_{20}^{20} : 0,9329 \quad \text{d'où} \quad d_4^{20} : 0,9313$$

$$n_D^{19} : 1,4560 \quad \text{d'où} \quad n_D^{20} : 1,4556$$

$$R.M. \text{ calculée} : 38,12 ; \text{ observée} : 36,73 .$$



C O N C L U S I O N G E N E R A L E

=====

Les triols dont les fonctions alcool sont en position relative 1-2-5, étaient peu connus jusqu'à maintenant; en effet, la littérature ne cite guère que quatre triols de ce type: les pentane-, hexane-, heptane-, nonane-triols 1-2-5. Ils possèdent tous une chaîne droite.

Nous avons mis au point deux procédés généraux de préparation de ces composés, qui ont fait l'objet chacun d'une partie de ce travail.

1°/ La condensation des alcools acétyléniques vrais sur les cétones α -alcools nous a permis de préparer neuf triols, plus ou moins substitués, encore tous inconnus.

Les cétones α -alcools que nous avons utilisées dans nos condensations, ont été obtenues par trois procédés généraux de préparation de ces composés: hydrolyse des cétones α -bromées, hydratation des alcools acétyléniques, méthode de Bouvault et Locquin. Si nous n'avons pas apporté de modification sensible à ces deux derniers procédés, nous avons par contre fait une étude systématique de la préparation des cétones α -bromées et de leur transformation en α -cétols. Cette étude nous a permis d'améliorer les rendements et d'adopter une méthode simplifiée.

La condensation a été faite dans l'éther, en présence de potasse commerciale, qui contient 16% d'eau. Les triols acétyléniques n'ont pas pu être isolés et ont été hydrogénés directement en triols saturés.

Il nous a été difficile de préparer des dérivés cristallisés de ces triols. Après de nombreux essais, nous avons obtenu quatre esters paranitrobenzoïques.

2°/ La transformation des cétones α -éthyléniques en triols par

hydroxylation de la double liaison puis hydrogénation du cétodiol obtenu, nous a permis de préparer seulement deux triols, dont l'un était déjà connu.

Pour la préparation des cétones et alcools σ -éthyléniques, nous nous sommes inspirés des travaux de COLONGE et LAGIER, que nous avons complétés.

L'hydroxylation a été faite par action de l'acide hypochloreux puis saponification de la chlorhydrine obtenue en cétodiol. Nous avons constaté que la présence d'une substitution en α de la fonction cétone provoquait une cyclisation spontanée de la chlorhydrine en divers produits furaniques. Des essais faits sur des alcools σ -éthyléniques n'ont pas donné des résultats plus heureux.

Nous avons enfin dans une troisième partie, étudié la déshydratation de trois triols; nous avons pu constater qu'ils perdaient facilement une ou deux molécules d'eau en se cyclisant. La cyclisation conduit de préférence à des composés furaniques. Ce travail a été rendu difficile du fait que l'on obtient toujours plusieurs produits de déshydratation ce qui explique, en partie, qu'aucune étude précise n'avait été faite dans ce domaine.



LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX

Noms des composés	Formules	E°	F°	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
<u>TRIOLS</u>					
Ethyl-2 pentanetriol-1-2-5	C ₇ H ₁₆ O ₃	I56-I60/3			
Methyl-3 hexanetriol-2-3-6	C ₇ H ₁₆ O ₃	I64/4			
-diester paranitrobenzoïque	C ₂₁ H ₂₂ O ₉ N ₂		I01		
Diméthyl-3-6 heptanetriol-2-3-6	C ₉ H ₂₀ O ₃	I70-I75/5			
Diméthyl-2-3 hexyne-4 triol-2-3-6					
-phényluréthane	C ₁₅ H ₁₉ O ₄ N		I33		
Diméthyl-2-3 hexanetriol-2-3-6	C ₈ H ₁₈ O ₃	I42/3	70		
-monoester paranitrobenzoïque	C ₁₅ H ₂₁ O ₆ N		95		
Triméthyl-2-3-6 heptanetriol-2-3-6	C ₁₀ H ₂₂ O ₃	I20-I25/3	55-60		
Ethyl-3 hexanetriol-2-3-6	C ₈ H ₁₈ O ₃	I58-I60/4			
-diester paranitrobenzoïque	C ₂₂ H ₂₄ O ₉ N ₂		I61		
Methyl-6 ethyl-3 heptanetriol-2-3-6	C ₁₀ H ₂₂ O ₃	I45-I50/2			
Ethyl-4 heptanetriol-1-4-5	C ₉ H ₂₀ O ₃	I45-I47/2			
-diester paranitrobenzoïque	C ₂₃ H ₂₆ O ₉ N ₂		I21		
Tert.butyl-2 pentanetriol-1-2-5	C ₉ H ₂₀ O ₃	I52/2	25-30		
Hexanetriol-1-2-5 *	C ₆ H ₁₄ O ₃	I49-I50/3			
-triester paranitrobenzoïque	C ₂₇ H ₂₃ O ₁₂ N ₃		I50		
Methyl-2 hexanetriol-1-2-5	C ₇ H ₁₆ O ₃	I44-I45/3			

COMPOSES FURANIQES

Diméthyl-4-5 chlorométhyl-2 dihydro-2-3 furane	$C_7H_{10}O$ Cl	6I/I3	I, 006	I, 4508
Méthyl-2 éthyl-3 chlorométhyl-5 tétrahydrofurane	$C_8H_{15}O$ Cl	85/I8	0, 892I	I, 4476
Méthyl-2 isopropényl-2 tétrahydrofurane	$C_8H_{14}O$	I34-I35	0, 9779	I, 4444
Diméthyl-2-5 hydroxyméthyl-2 tétrahydrofurane	$C_7H_{14}O_2$	I05/20	0, 93I3	I, 4556
Vinyl-2 éthyl-2 tétrahydrofurane	$C_8H_{14}O$	I37		
<u>DIVERS</u>				
Méthyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle *	$C_{10}H_{16}O_3$	92-93/I4	0, 98I4	I, 4397
Méthyl-3 hexène-5 one-2 *	$C_7H_{12}O$	I35	0, 8426	I, 4237
Méthyl-3 heptène-6 ol-3 *	$C_8H_{16}O$	67-68/20	0, 85I4	I, 44I6
Hexanediol-I-2 one-5 *	$C_6H_{12}O_3$	I52-I53/6		
-diester paranitrobenzoïque	$C_{20}H_{18}O_9N_2$	I22		
Méthyl-2 hexanediol-I-2 one-5	$C_7H_{14}O_3$	IIO-II2/4	I35-I40	
Diméthyl-2-2 hexanol-6 one-3	$C_8H_{16}O_2$	II3/I3	0, 96IO	I, 4564
-ester paranitrobenzoïque	$C_{15}H_{19}O_5N$	65		

* Composés déjà préparés,
mais décrits incomplètement.



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- | | | |
|----|-------------------------------|--|
| I | PAUL
PAUL | Bull.Soc.Chim., 1933, <u>53</u> , 417
C.R., 1940, <u>211</u> , 645 |
| 2 | PAUL
PAUL | C.R., 1931, <u>192</u> , 1574
Ann.Chim., 1932, <u>18</u> , 303 |
| 3 | WILSON | J.Chem.Soc., 1945, 48 |
| 4 | MARKOWNIKOW et KABLUKOW | J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1881, <u>13</u> , 355
Ber., 1881, <u>14</u> , 1711 |
| 5 | TRAUBE et LEHMANN | Ber., 1901, <u>34</u> , 1982 |
| 6 | WALLACH
TIEMANN et SEMMLER | Ber., 1897, <u>30</u> , 425
Ber., 1897, <u>30</u> , 439 |
| 7 | SCHIMMEL et C ^o | Geschäftsbericht, oct.1911 |
| 8 | NEF
IOTSITCH | Ann., 1899; <u>308</u> , 264
J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1902, <u>34</u> , 242
Bull.Soc.Chim., 1903, <u>30</u> , 210 |
| 9 | COLONGE et BERNARD | C.R., 1943, <u>216</u> , 202
Bull.Soc.Chim., 1943, 10, 232 |
| IO | FAWORSKY et ONISHCHENKO | J.Gen.Chim.URSS, 1941, <u>11</u> , 1111
C.A., 1943, <u>37</u> , 3735 |
| II | ONISHCHENKO | J.Gen.Chim.URSS, 1943, <u>13</u> , 616
C.A., 1945, <u>39</u> , 694 |
| I2 | NAZAROV et TORGOV | Bull.Acad.Sc.URSS, Classe Sc.Chim., 1943, 129
C.A., 1944, <u>38</u> , 4595 |
| I3 | GOUGE | Ann.Chim.1951, <u>6</u> , 648 |
| I4 | Synth.Org., (trad.franc.) | <u>2</u> , 186 |
| I5 | NORRIS | Ind.Eng.Chem., 1919, <u>11</u> , 828 |
| I6 | CATCH, ELLIOTT, HEY et JONES | J.Chem.Soc., 1948, 272 |
| I7 | PAULY | Ber., 1901, <u>34</u> , 1771 |
| I8 | VENUS DANILOVA | Bull.Soc.Chim., 1928, <u>43</u> , 582 |
| I9 | FAWORSKY | J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1928, <u>60</u> , 410 |
| 20 | WIDMAN et WAHLBERG | Ber., 1911, <u>44</u> , 2066 |
| 2I | HILL et KROPA | J.Am.Chem.Soc., 1933, <u>55</u> , 2509 |
| 22 | FAWORSKY et WELITSCHKOWSKY | J.Soc.Ph.Chim.Rus., 1912, <u>44</u> , 1367
J.Prakt.Chem., 1913, <u>88</u> , 669 |

- 23 KLING C.R., 1905, 140, 1345
Ann.Chim., 1905, 5, 542
Bull.Soc.Chim., 1906, 35, 209
- 24 HENRY Chem.Zent., 1900, 1, 1123
- 25 VAN REYMENANT Chem.Zent., 1901, 1, 95
- 26 LEVENE et HALLER J.Biol.Chem., 1927, 74, 348
- 27 DANILOV et TIKHOMIROVA J.Gen.Chim.URSS, 1948, 18, 1956
C.A., 1949, 43, 3791
- 28 KLING C.R., 1905, 140, 1456
Ann.Chim., 1905, 5, 550
- 29 BERGMANN et LUDEWIG Ann., 1924, 436, 178
- 30 HIGASI et MARUYAMA Bull.Inst.Ph.Ch.Res.(Tokyo), 1928, 7, 940
C.A., 1929, 23, 373
- 31 VLADESCO Bull.Soc.Chim., 1891, 6, 810
- 32 FAWORSKY et ISSATSCHENKO J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1912, 44, 1355
J.Prakt.Chem., 1913, 88, 656
- 33 PASTUREAU Bull.Soc.Chim., 1909, 5, 228
- 34 GAUTHIER C.R., 1911, 152, 1100
- 35 SCHMIDT et ASCHERL Ber., 1925, 58, 357
- 36 HESS et MUNDERLOH Ber., 1918, 51, 381
- 37 SCHEIBLER et FISCHER Ber., 1922, 55, 2915
- 38 BERNARD et COLONGE Bull.Soc.Chim., 1945, 12, 347
- 39 NAZAROV Bull.Acad.Sc.URSS, Classe Sc.Chim., 1948, 107
C.A., 1948, 42, 7.737
- 40 Brit.Pat. 640.477 (1950)
- 41 Synth.Org. (trad.franc.) 2, 213
- 42 FAWORSKY et SKOSAREVSKY J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1900, 32, 652
Bull.Soc.Chim., 1901, 26, 84
- 43 FAWORSKY J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1900, 37, 643
Chem.Zent., 1905, 2, 1018
- 44 MEERWEIN Ann., 1939, 542, 127
- 45 Synth.Org. (trad.franç.) , 2 , 2
- 46 DELABY, Thèse Paris, 1923
- 47 DELABY et MOREL C.R., 1925, 180, 1408
- 48 MILAS et SUSSMAN J.Am.Chem.Soc., 1936, 58, 1302
MILAS ibid., 1937, 59 , 2342
MILAS, SUSSMAN et MASON ibid., 1939, 61 , 1844
- 49 ROBERTS et SAUER J.Am.Chem.Soc., 1949, 71, 3925

- 50 CLARK et OWEN J.Chem.Soc., 1949, 318
- 51 SWERN Chem.Rev., 1949, 45, 25
- 52 SWERN, BILLEN et SCANLAN J.Am.Chem.Soc., 1946, 68, 1504
- 53 SWERN, BILLEN, FINDLEY et SCANLAN, J.Am.Chem.Soc. 1945, 67, 1786
- 54 LAGIER, Thèse Lyon, 1948
- 55 COUTURIER et BLANC Bull.Soc.Chim., 1953, 20, 796
- 56 COLONGE et LAGIER Bull.Soc.Chim., 1949, 16, 15
- 57 JAMES Ann., 1884, 226, 208
- 58 COPE et HARDY J.Am.Chem.Soc., 1940, 62, 444
- 59 Synth.Org. (trad.franç.), 2, 373
- 60 JACOBI et MERLING Ann., 1894, 278, 11
- 61 COPE, HOYLE et HEYL J.Am.Chem.Soc., 1941, 63, 1849
- 62 SCHECHTER, GREEN et LA FORGE, J.Am.Chem.Soc., 1949, 71, 3165
- 63 CLEMO et DAVISON J. Chem.Soc., 1951, 447
- 64 KATSUDA, INOUE, NISHIMURA, KITAGAWA, SHINOHARA et OHNO,
Botyu Kagaku, 1951, 16, 111
C.A., 1952, 46, 3961
- 65 WEISZMANN, Brit.Pat., 582.191, (1946). C.A., 1947, 41, 2436
WEISZMANN, US Pat., 2.474.175 (1949). C.A., 1950, 44, 3024
- 66 WEISZMANN, BERGMANN et SULZBACHER, J.Org.Chem., 1950, 15, 918
- 67 KIMEL et COPE J.Am.Chem.Soc., 1943, 65, 1992
- 68 ARENS et MODDERMAN Proc.Kon.Ned.Akad.Wet., 1951, 54B, 236
C.A., 1952, 46, 1966
- 69 US Pat., 2.450.132 (1948) . C.A., 1949, 43, 1056
- 70 SAND et SINGER Ann., 1903, 329, 176
- 71 COLONGE et CUMET Bull.Soc.Chim., 1947, 14, 838
- 72 CUMET, Thèse Lyon, 1947
- 73 KABLUKOW J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1887, 19, 513
Ber.Ref., 1888, 21, 55
- 74 HIBBERT et TIMM J.Am.Chem.Soc., 1923, 45, 2438
- 75 POJARLIEFF J.Am.Chem.Soc., 1934, 56, 2685
- 76 LEVENE et HALTI J.Biol.Chem., 1930, 88, 771
- 77 HALLER et MARCH C.R., 1903, 137, 14
- 78 ZARTMAN et ADKINS J.Am.Chem.Soc., 1933, 55, 4559
- 79 PAUL et TCHELITCHEEF Bull.Soc.Chim., 1950, 17, 520
- 80 WEBER et TOLLENS Ann., 1898, 299, 318
- 81 MIDDLETON, Systematic Qualitative Organic Analysis, p.54



TABLE DES MATIERES

=====

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	6
PREMIERE PARTIE: <u>CONDENSATION DES ALCOOLS ACETYLENIQUES VRAIS</u> <u>AVEC LES CETONES α-ALCOOLS</u>	
<u>Introduction</u>	10
<u>Chapitre premier : Préparation des cétones α-alcools</u>	
<u>-PARTIE THEORIQUE</u>	13
1°/ Préparation et hydrolyse des cétones α -bromées	13
2°/ Hydratation des alcools acétyléniques.....	18
3°/ Méthode de Bouvault et Locquin	19
<u>-PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
1°/ Bromuration des cétones	
a) Bromuration de la méthyléthylcétone...	19
b) Bromuration de la diéthylcétone	20
c) Bromuration de la pinacolone	21
2°/ Hydrolyse des cétones bromées	
a) Butanol-1 one-2	21
b) Butanol-3 one-2	22
c) Pentanol-2 one-3	22
d) Diméthyl-3-3 butanol-1 one-2	22
3°/ Hydratation du méthylbutynol	23
4°/ Préparation de la propionoïne	24
<u>Chapitre deuxième : Condensation des alcools acétyléniques</u> <u>vrais avec les cétones α-alcools</u>	
<u>-PARTIE THEORIQUE</u>	25

	<u>Pages</u>
<u>-PARTIE EXPERIMENTALE</u>	29
1°/ Condensation de la butanol-1 one-2 avec l'alcool propargylique	30
2°/ Condensation de la butanol-3 one-2 avec l'alcool propargylique	31
3°/ Condensation de la butanol-3 one-2 avec le méthylbutynol	33
4°/ Condensation de la méthylbutanolone avec l'alcool propargylique	34
5°/ Condensation de la méthylbutanolone avec le méthylbutynol	36
6°/ Condensation de la pentanol-2 one-3 avec l'alcool propargylique	37
7°/ Condensation de la pentanol-2 one-3 avec le méthylbutynol	38
8°/ Condensation de l'hexanol-4 one-3 avec l'alcool propargylique	39
9°/ Condensation de la diméthyl-3-3 butanol-1 one-2 avec l'alcool propargylique	40
<u>CONCLUSION-TABLEAU RECAPITULATIF</u>	41

DEUXIEME PARTIE : PREPARATION DES TRIOLS-1-2-5 A PARTIR DES
CETONES σ -ETHYLENIQUES

: <u>Introduction</u>	44
<u>Chapitre premier : Préparation des cétones et alcools</u> <u>σ-éthyléniques</u>	46
a) Préparation de l'allylacétone	47
b) Préparation de la méthylallylacétone	48
c) Préparation de l'éthylallylacétone	51
d) Préparation de la méthallylacétone	52
e) Préparation de l'éthyl-3 hexène-5 ol-2	53
f) Préparation du méthyl-3 heptène-6 ol-3	54

Chapitre deuxième : Transformation des cétones et alcools
 σ -éthyléniques en triols-1-2-5

- <u>PARTIE THEORIQUE</u>	56
- <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
a) Transformation de l'allylacétone en hexanetriol	62
b) Transformation de la méthallylacétone en méthyl-2 hexanetriol-I-2-5	67
c) Action de l'acide hypochloreux sur la méthyl- allylacétone	69
d) Action de l'acide hypochloreux sur l'éthyl-3 hexène-5 ol-2	70

TROISIEME PARTIE : DESHYDRATATION DES TRIOLS-I-2-5

- <u>PARTIE THEORIQUE</u>	74
- <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
a) Déshydratation du diméthyl-2-3 hexanetriol-2-3-6	78
b) Déshydratation du méthyl-2 hexanetriol-I-2-5...	83
c) Déshydratation de l'éthyl-3 hexanetriol-2-3-6..	83

CONCLUSION GENERALE	85
LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX	87
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	89

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE CHIMIQUE
ET LE POUVOIR INSECTICIDE DES DERIVES DU PYRETHRE

Vu :
Les Membres du Jury

MM. M.PRETTRE
J.COLONGE
C.MENTZER

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon

R.DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer
LYON, le ~~01~~ 30 SEPTEMBRE 1954

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université
ALLIX
